

F1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE – METALURGIE

**TOMUL XLII NUMĂRUL 1 ANUL 1980
IANUARIE – MARTIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenitescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stândășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vlăcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



MATEMATICĂ

Gh. Budianu

- Asupra unei teoreme a lui Petrov relativă la legea logaritmului iterat** 3

FIZICĂ

Iuliana Cuculescu, Rodica Bena, Ana Enache, Elena Penția, V.Dan

- Asupra proprietăților electrice ale unor structuri cu electrozi diferiți dopați, cu cristale lichide nematice.** 11

D.Angheliescu, Amelitta Vogel

- Observații asupra distribuției coeficientului de asimetrie** 21

CHIMIE

D.Negoiu, Ileana Șerban

- Combinări complexe ale iridiului și osmiului cu tribenzilarsina** 25

Minodora Leca, Mariana Surmeian, Cristina Mandravel

- Cristalinitatea polietilenoxidului** 33

D.Oancea, Domnina Popescu, V.Goșa, R.H.Schuster, N.I.Ionescu

- Limite de explozie ale amestecului etena-aer la presiuni subatmosferice** 41

A. F. Dăneț, Angela Bărbuică

- Determinarea mercurului (II) pe baza absorbției în UV a cloro- și bromocomplexilor săi** 47

D.Cruceru, Luminița Vasilescu

- Determinarea spectrofotometrică a titanului din diferite produse** 53

INGINERIE CHIMICĂ

Margareta Tomescu, Lucia Ciohodaru, Florica Crețu

- Particularitățile distribuției compoziției copolimerilor multicomponenți** 59

Agnetă Bătcă, S. Laurențiu

- Studiul unor factori care influențează eficiența procedurii de obținere a oxidului de magneziu tehnic din dolomite, prin solubilizare cu dioxid de carbon** 67

Magdalena Dinculescu, Ioana Jitaru

Analiza termogravimetrică și roentgenografică a unor combinații complexe polinucleare conținând fier și stibiu

75

M. Vlădulescu, T. Velea, I. Constantinescu

Extracția metalelor cu acizi dialchilfosforici. Extracția Ca^{2+} din mediu de clorură cu acid di(2-ethylhexil) fosforic

83

Al. Dimian, K. Schugerl

Tehnică cu radioizotopi pentru cercetarea transferului de masă nestaționară în sisteme eterogene lichid-lichid

91

M. Banciu, Ana Popescu

Metodă de laborator pentru obținerea izopropenil metil eterului

101

METALURGIE

M. Ursache, M. Bane, Georgeta Coșmeleață

Studiul asupra posibilităților de înlocuire a oțelurilor rapide cu elemente de aliere deficitare cu oțeluri rapide ieftine și cu performanțe analoge

107

INGINERIE CHIMICĂ

Particularitățile distribuției compoziției copolimerilor multicomponenți
Margareta Tomescu, Lucia Clodoveanu, Flo-
rica Crețu
69

Studiul unor factori care influențează eficiența procedurii de obținere a oxidului de magneziu tehnice din doțamite, prin solubilizare cu dioxid de carbon
Aneta Bădescu, S. Laurențiu
67

MATEMATICĂ

C.Z. 519.214

**ASUPRA UNEI TEOREME A LUI PETROV RELATIVĂ LA LEGEA
LOGARITMULUI ITERAT**

GHEORGHE BUDIANU *

O teoremă a lui Petrov ([6], [7]), care dă condiții suficiente pentru ca un șir de variabile aleatoare, nemărginite, cu dispersia finită să urmeze legea logaritmului iterat, este extinsă în anumite condiții în cazul bidimensional. Se arată că în aceleași condiții se extinde la cazul bidimensional o teoremă a lui Egorov [4].

Teorema clasică a legii logaritmului iterat a lui Kolmogorov este generalizată la cazul variabilelor aleatoare nemărginite prin următoarea teoremă:

TEOREMA 1 (Petrov). Fie $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de variabile aleatoare definite pe cîmpul de probabilitate $\{\Omega, \mathcal{A}, P\}$, independente, avînd $P(\xi_n < x) = F_n(x)$ $M(\xi_n) = 0$ $D^2(\xi_n) = \sigma_n^2 < \infty$ $B_n = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \rightarrow \infty$

Dacă pentru orice $\varepsilon > 0$

$$(1) \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^n \int_{\left\{ |x| > \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x) = 0$$

și seria

$$(2) \sum_{i=1}^n \frac{1}{B \ln \ln B_i} \int_{\left\{ |x| > \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x)$$

este convergentă, atunci

$$(3) P\left(\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_n}{\sqrt{2B_n \ln \ln B_n}} = 1\right) = 1$$

Lucrarea își propune să extindă această teoremă și altele analoge la cazul bidimensional, în anumite condiții.

Consecințe ale teoremei 1. Dacă sînt îndeplinite condițiile teoremei atunci

$$(4) \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^n \frac{B_i}{\ln \ln B_i} P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) = 0$$

și seria

$$(5) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{B_i}{(B_i \ln \ln B_i)^2} P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right)$$

este convergentă. (Vom presupune că $\ln \ln B_i$ este definit pentru $i \geq 1$).

TEOREMA 2. Fie șirul de vectori aleatori $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ independenți, avînd

$$(6) \begin{aligned} P(\xi_n < x) &= F_n(x) \quad P(\eta_n < y) = F_n(y) \\ G_n(x, y) &= P(\xi_n < x, \eta_n < y) = F_n(x) F_n(y) \end{aligned}$$

$$M(\xi_n) = 0 \quad D^2(\xi_n) = \sigma_n^2 < +\infty \quad B_n = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \rightarrow \infty$$

Dacă sînt îndeplinite (1) și (2) și

(7) $B_n \leq B_{n-1} + k \frac{B_{n-1}}{\ln \ln B_{n-1}}$ pentru orice $n > n_0$ atunci aproape sigur (a.s.) mulțimea punctelor limită ale mulțimii

$$(8) \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \xi_i}{\sqrt{2B_n \ln \ln B_n}}, \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{\sqrt{2B_n \ln \ln B_n}} \mid n \in \mathbb{N} \right\}$$

este

$$\{(x, y) : x^2 + y^2 \leq 1\}$$

Demonstrația va urma pe cea a lui S.S. Sheu dată în [8] dacă arătăm că (1) și (2) sînt îndeplinite pentru șiruri de variabile aleatoare $\zeta_n = a\xi_n + b\eta_n$ unde $a^2 + b^2 = 1$. Din următoarele propoziții va rezulta că șirul $\{\zeta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ satisface condițiile (1) și (2), celelalte condiții din teorema 1 fiind, evident, îndeplinite.

Propoziția 1. Fie $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de vectori aleatori îndeplinind condițiile (6) și (7). Dacă (1) și (2) sînt îndeplinite pentru șirul de vectori aleatori $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, atunci pentru orice $\varepsilon > 0$ avem

$$(1') \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^n \iint_{\sqrt{x^2 + y^2} > \varepsilon \sqrt{\frac{2B_i}{\ln \ln B_i}}} (x^2 + y^2) dG_i(x, y) = 0$$

și seria

$$(2') \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{B_n \ln \ln B_n} \iint_{\left\{ \sqrt{x^2+y^2} \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} (x^2 + y^2) dG_n(x, y)$$

este convergentă.

Demonstrație.

Deoarece

$$(8) \quad \left\{ (x, y) : x^2 + y^2 \geq \varepsilon^2 \frac{2B_i}{\ln \ln B_i} \right\} \subset \left\{ (x, y) : y \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\} \cup \\ \cup \left\{ (x, y) : y < -\varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\} \cup \left\{ (x, y) : x \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\} \cup \\ \cup \left\{ (x, y) : x < -\varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}$$

calculînd integrala dublă pe reuniunea mulțimilor din (8) obținem :

$$(9) \quad \iint_{\left\{ x^2 + y^2 \geq \varepsilon^2 \frac{2B_i}{\ln \ln B_i} \right\}} (x^2 + y^2) dG_i(x, y) \leq 2 \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) + \\ + 2 \int_{\left\{ |x| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x)$$

Din (9) obținem

$$(9') \quad \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^n \iint_{\left\{ \sqrt{x^2+y^2} \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (x^2 + y^2) dG_i(x, y) \leq \\ \leq \frac{2}{B_n} \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) + \frac{2}{B_n} \int_{\left\{ |x| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x)$$

Al doilea termen din dreapta acestei inegalități are limită nulă, datorită condiției (1). Primul termen se majorează, utilizând (7), astfel :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} = \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^{n_0} \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{B_n} \sum_{i=n_0+1}^n \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) \leq \right. \\ & \leq \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^{n_0} \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) + \frac{k}{B_n} \sum_{i=n_0+1}^n \frac{B_i}{\ln \ln B_i} P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) \end{aligned}$$

Din (4) și din faptul că $B_i \rightarrow \infty$, rezultă că primul termen din inegalitatea (9') are limită nulă, adică (1') este îndeplinită.

Pentru verificarea relației (2') utilizăm inegalitatea (9), din care deducem :

$$\begin{aligned} (10) \quad & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n \ln \ln B_n} \iint_{\left\{ \sqrt{x^2+y^2} \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} (x^2 + y^2) dG_n(x, y) \leq \\ & \leq 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sigma_i^2}{B_n \ln \ln B_n} P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) + \\ & + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n \ln \ln B_n} \int_{\left\{ |x| > \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x). \end{aligned}$$

Termenul al doilea din dreapta acestei inegalități este o serie convergentă (condiția (2)). Primul termen din dreapta inegalității (10) se majorează utilizând relația (7) astfel :

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{B_i \ln \ln B_i} \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) \leq \\ & \leq \sum_{i=1}^{n_0} \frac{1}{B_i \ln \ln B_i} \sigma_i^2 P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right) + \\ & + k \sum_{i=n_0+1}^{\infty} \frac{B_i}{(B_i \ln \ln B_i)^2} P \left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right). \end{aligned}$$

Relația (5) ne arată că ultima serie este convergentă.

Propoziția 2. Fie $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de vectori aleatori îndeplinind condițiile (6) (7). Dacă șirul de variabile aleatoare $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ îndeplinește condițiile (1) și (2) atunci pentru orice $\varepsilon > 0$, $a, b \in \mathbb{R}$, $a^2 + b^2 = 1$ avem :

$$(1') \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{B_n} \sum_{i=1}^n \iint_{\left\{ |ax+by| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (ax+by)^2 dF_i(x) dF_i(y) = 0$$

și seria

$$(2'') \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n \ln \ln B_n} \iint_{\left\{ |ax+by| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} (ax+by)^2 dF_i(x) dF_i(y)$$

este convergentă.

Demonstrație.

Din incluziunea

$$\left\{ |ab+by| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_i}{\ln \ln B_i}} \right\} \subset \left\{ x^2 + y^2 \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}$$

și

$$(ax+by)^2 \leq (a^2+b^2)(x^2+y^2) = x^2+y^2$$

obținem

$$\begin{aligned} (11) \quad & \iint_{\left\{ |ax+by| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (ax+by)^2 dF_i(x) dF_i(y) \leq \\ & \leq \iint_{\left\{ x^2+y^2 \geq \varepsilon \sqrt{\frac{2B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (x^2+y^2) dF_i(x) dF_i(y) \end{aligned}$$

Multiplicând această relație cu $\frac{1}{B_n}$ și ținând seama că în condițiile propoziției, (1') este îndeplinită, (1'') rezultă.

Pentru verificarea relației (2''), utilizăm (11) și obținem :

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{B_i \ln \ln B_i} \iint_{\left\{ |ax+by| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (ax+by)^2 dF_i(x) dF_i(y) \leq \\ & \leq \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{B_i \ln \ln B_i} \iint_{\left\{ x^2+y^2 \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (x^2+y^2) dF_i(x) dF_i(y) \end{aligned}$$

Ultima serie converge, deoarece (2') este îndeplinită.

Fie $\zeta_n = a\xi_n + b\eta_n$. Deoarece $D^2(\xi_n) = a^2 D^2(\xi_n) + b^2 D^2(\eta_n) = \sigma_n^2$ din propoziția 2 rezultă că (1'') și (2'') sînt condițiile corespunzătoare relațiilor (1) și (2) din teorema 1, pentru șirul $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$.

TEOREMA 3 (Petrov). Fie $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de variabile aleatoare independente avînd

$$P(\xi_n < x) = F_n(x) \quad M(\xi_n) = 0 \quad D^2(\xi_n) = \sigma_n^2 < +\infty \quad B_n = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \rightarrow \infty$$

Dacă pentru orice $\varepsilon > 0$ seria

$$(12) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n} \int_{\{|x| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}}\}} x^2 dF_n(x)$$

converge, atunci șirul $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ urmează legea logaritmului iterat.

Remarca 1. Teorema 2 rămîne adevărată dacă sînt înlocuite condițiile (1) și (2) cu condiția (12).

Justificarea acestei afirmații rezultă din următoarele două propoziții:

Propoziția 3. Fie $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de vectori aleatori îndeplinind condițiile (6) și (7). Dacă șirul de variabile aleatoare $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ îndeplinește condiția (12), atunci seria

$$(13) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n} \iint_{\left\{ \sqrt{x^2 + y^2} \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} (x^2 + y^2) dF_n(x) dF_n(y)$$

este convergentă.

Demonstrație. Dacă seria (12) este convergentă atunci și seria

$$(14) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\ln \ln B_n} P\left(|\xi_n| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}}\right)$$

este convergentă.

Utilizînd inegalitatea (9) obținem:

$$(15) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n} \iint_{\left\{ \sqrt{x^2 + y^2} \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} (x^2 + y^2) dF_n(x) dF_n(y) \leq$$

$$\leq 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sigma_n^2}{B_n} P\left(|\xi_n| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}}\right) + 2 \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n} \int_{\left\{ |x| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} x^2 dF_n(x) \right)$$

Convergența primei serii din dreapta relației (15) rezultă din inegalitatea (7) și din convergența lui (14); cea de-a doua serie converge prin ipoteză, condiția (12).

Propoziția 4. Fie $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de vectori aleatori, îndeplinind condițiile (6) și (7). Dacă șirul de variabile aleatoare $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ îndeplinește condiția (12), atunci seria

$$(16) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{B_n} \iint_{\left\{ |ax+by| > \varepsilon \sqrt{\frac{B_n}{\ln \ln B_n}} \right\}} (x^2 + y^2) dF_n(x) dF_n(y) >$$

este convergentă.

Demonstrația rezultă din (12) și (14)

TEOREMA 4 (Egorov) Fie $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de variabile aleatoare independente avind

$$P(\xi_n < x) = F_n(x) \quad M(\xi_n) = 0 \quad D^2(\xi_n) = \sigma_n^2 < +\infty \quad B_n = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \rightarrow \infty$$

Dacă pentru orice $\varepsilon > 0$ și un anumit $\delta > 0$

$$(17) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log B_n (\log \log \log B_n)^{1+\delta}}{B_n} \sum_{i=1}^n \int_{\left\{ |x| > \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x) = 0$$

atunci $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ urmează legea logaritmului iterat.

Remarca 2. Teorema 2 rămâne adevărată dacă sînt înlocuite condițiile (1) și (2) cu condiția (17) a lui Egorov.

Pentru a justifica afirmația, vom demonstra din nou două propoziții.

Propoziția 5. Fie $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de vectori aleatori, îndeplinind condițiile (6) și (7). Dacă șirul de variabile aleatoare $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ îndeplinește condiția (17), atunci

$$(18) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(\ln B_n) (\ln \ln \ln B_n)^{1+\delta}}{B_n} \iint_{\left\{ \sqrt{x^2+y^2} > \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (x^2 + y^2) dF_i(x) dF_i(y) = 0$$

Demonstrație. Din (17) se deduce că

$$(19) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(\ln B_n) (\ln \ln \ln B_n)^{1+\delta}}{B_n} \sum_{i=1}^n \frac{B_i}{\ln \ln B_i} P\left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}}\right) = 0.$$

Utilizând inegalitatea (9), obținem

$$\begin{aligned}
 (20) \quad & \frac{(\ln B_n) (\ln \ln \ln B_n)^{1+\delta}}{B_n} \sum_{i=1}^n \iint_{\left\{ \sqrt{x^2+y^2} \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (x^2 + y^2) dF_i(x) dF_i(y) \leq \\
 & \leq \frac{2(\ln B_n) (\ln \ln \ln B_n)^{1+\delta}}{B_n} \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 P\left(|\xi_i| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}}\right) + \\
 & + 2 \frac{(\ln B_n) (\ln \ln \ln B_n)^{1+\delta}}{B_n} \int_{\left\{ |x| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} x^2 dF_i(x)
 \end{aligned}$$

Al doilea termen al acestei inegalități are limita nulă prin ipoteza, condiția (17); din condiția (7) și relația (19) se deduce că și primul termen are limita nulă.

Propoziția 6. Fie $\{\xi_n, \eta\}_{n \in \mathbb{N}}$ un șir de vectori aleatori, îndeplinind condițiile (7) și (7). Dacă șirul de variabile aleatoare $\{\xi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ îndeplinește condiția (17) atunci oricare ar fi $\delta > 0$, $\varepsilon > 0$ și $a, b \in \mathbb{R}$, $a^2 + b^2 = 1$

$$(21) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(\ln B_n) (\ln \ln \ln B_n)^{1+\delta}}{B_n} \sum_{i=1}^n \iint_{\left\{ |ax+by| \geq \varepsilon \sqrt{\frac{B_i}{\ln \ln B_i}} \right\}} (ax+by)^2 dF_i(x) dF_i(y) = 0$$

Demonstrația rezultă din inegalitatea (12) și relația (18).

BIBLIOGRAFIE

1. Ciucu G., Elemente de teoria probabilităților și statistică matematică, București, 1963.
2. Cuculescu I., Curs de teoria probabilităților, București, 1976.
3. Iosifescu M., Mihoc G. ș.a., Teoria probabilităților și statistică matematică, București, 1976.
4. Egorov, V. A., O zakone poytornogo logarifma. Teoriia veroiat. i ee primen (1969) 14. No. 4 722—729.
5. Onicescu O., Teoria probabilităților și aplicații. București, 1960.
6. Petrov V. V., Summi nezavisimih sliucianinih velicin, Moskva 1972.
7. Petrov V. V., Proc. Acad. Nat. SCI. U.S.A. (1968) N° 4 1068—1072.
8. Sheu S. S., Ann of Probability 1974, vol. 2, N° 6 pp. 1139—1151.

Sur un théorème de Petrov relatif à la loi du logarithme itéré

Un théorème de Petrov relatif à la loi du logarithme itéré pour variables aléatoires indépendantes illimitées est généralisé, dans certaines conditions dans le cas bidimensionnel.

On remarque que dans les mêmes conditions, un théorème d'Egorov, s'étend, aussi comme le théorème de Petrov, dans le cas bidimensionnel.

C.Z. 532.783
541.135.5

ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE UNOR STRUCTURI CU ELECTROZI DIFERIT DOPAȚI CU CRISTALE LICHIDE NEMATICE

IULIANA CUCULESCU, RODICA BENA, ANA ENACHE, ELENA PENȚIA,
V. DAN*

S-au realizat structuri cu cristale lichide nematice cu rezistivități diferite și tip de conducție cunoscut. În structurile respective s-au încapsulat două tipuri de cristale lichide nematice. S-au determinat caracterul asimetric al conducției prin trasarea caracteristicilor $I - V$ energiile de activare din dependențe de tipul $\ln I = f\left(\frac{1}{T}\right)$ și mobilitățile purtătorilor prin urmărirea variației curentului electric la iluminare, în cazul unui număr de tensiuni crescătoare aplicate pe probă la o temperatură constantă.

Introducere

Prin studiul fenomenelor de transport se obține un volum mare de informații asupra proprietăților lichidelor dielectrice [1], [2], [3].

Pentru înțelegerea mecanismului de conducție este necesară cunoașterea valorilor energiilor de activare și a naturii și mobilității de drift a purtătorilor în cristale lichide.

Urmărirea transportului de ioni prin probe necesită generarea acestora cu ajutorul luminii, prin excitare cu fascicule electronice sau cu impulsuri de tensiune. Dificultatea care apare la aceste tipuri de experimente constă în faptul că procedura de a extrage parametrii de transport din rezultatele experimentale este complicată, deoarece sînt generați simultan ioni pozitivi și negativi în același mediu. Tipul ionilor care participă predominant la conducție poate fi presupus din valorile energiilor de activare și ale mobilităților [4].

Prin realizarea unor structuri cu electrozi avînd rezistivități mult diferite și tip de conducție cunoscut, se poate obține o injecție controlată de ioni pozitivi sau de electroni, determinîndu-se proprietățile de transport ale materialului introdus între electrozi.

De exemplu s-a încapsulat cristalul lichid MBBA între doi electrozi diferiți, unul din SnO_2 conductor transparent — celălalt avînd un strat de Se amorf depus peste SnO_2 realizîndu-se astfel un sandwich cu 100 μm distanță între electrozi. Excitînd purtătorii din Se prin iluminare s-au putut calcula mobilitățile purtătorilor în cîmpuri electrice mai joase decît cele corespunzătoare tensiunii de prag [5].

Manuscris predat redacției la data de 18 decembrie 1979

* Șef lucrări dr.; As.; As. Catedra Fizică; Chimist I.F.T.M.

În lucrarea de față se prezintă realizarea a două tipuri de structuri cu electrozi diferit dopați, între care s-au încapsulat cristale lichide nematice N-(p-hexiloxibenzilidene)-p-toluidine (denumit în continuare N_1) și p-butoxi-benziliden-p-butil anilină (denumit în continuare N_2). S-au determinat caracterul asimetric al conducției prin trasarea caracteristicilor $I - V$, energiile de activare din dependențe de tipul $\ln I = f\left(\frac{1}{T}\right)$ și mobilitățile purtătorilor prin urmărirea variației curentului electric la iluminare, în cazul unui șir de tensiuni crescătoare aplicate pe probă la o temperatură constantă.

Experimental

Stările de mezofază prin care trec cele două substanțe și temperaturile de tranziție corespunzătoare între faze, au fost determinate prin măsurători de depolarizarea intensității luminii transmise, măsurătorile efectuându-se în lumină polarizată [6], [7], simultan cu observații microstructurale directe. Acest tip de măsurători s-a efectuat asupra substanțelor menționate încapsulate între electrozi identici, transparenti, din SnO_2 , separați cu distanțori Mylar, celulele fiind închise cu rășină epoxydică.

Probele cu cristale lichide introduse într-un cuptor termostatat electric (precizie $0,5^\circ\text{C}$) au fost plasate între polaroizi la extincție, pe masa microscopului polarizant I.O.R. — MC 5, la care s-a adaptat un sistem de detecție a semnalului luminos transmis prin probă, cu ajutorul unei celule fotovoltice din Si, al cărei semnal s-a înregistrat automat.

În fig. 1 și fig. 2 sint reproduse măsurătorile de depolarizare a luminii, cu aspectele microstructurale corespunzătoare fiecărei faze a celor două substanțe și cu temperaturile de tranziție respective.

Pentru substanța N_1 s-au observat următoarele: la încălzire, trece din solid cristalin în fază nematică la 57°C și apoi în lichid izotrop la $73,5^\circ\text{C}$; la răcire, trece din lichid izotrop în nematic la $73,5^\circ\text{C}$, din nematic în smectic B la 53°C , iar din smectic B în solid la 47°C .

Pentru substanța N_2 , atât la încălzire cât și la răcire s-au observat aceleași faze și anume: trecerea de la solid cristalin la o fază smectică cu structură dendritică are loc la 34°C , apoi la o altă fază smectică cu structură mozaic la $42,5^\circ\text{C}$, de la smectic la nematic la 51°C , iar de la nematic la lichid izotrop la 75°C .

Pentru etapa a doua a experiențelor s-au preparat structuri de două tipuri având electrozi cu rezistivități diferite.

Pentru primul tip s-a dopat cu SbCl_2 soluția de SnCl_4 depusă pe suporturi încălzite la 450°C , prin pulverizare din fază de vapori, obținându-se un electrod de SnO_2 cu rezistivitate de circa 100 de ori mai mică decât a celui alt electrod din SnO_2 nedopat.

Pentru al doilea tip, peste un electrod slab conductor din SnO_2 s-a depus un strat fotorezistiv din CdS dopat cu Bi, tot prin pulverizare din fază de vapori, obținându-se un electrod cu rezistivitate de circa 70 ori mai mică decât a celui din SnO_2 folosit ca pereche.

În primul tip de structură s-a încapsulat substanța N_1 , iar în al doilea tip, substanța N_2 .

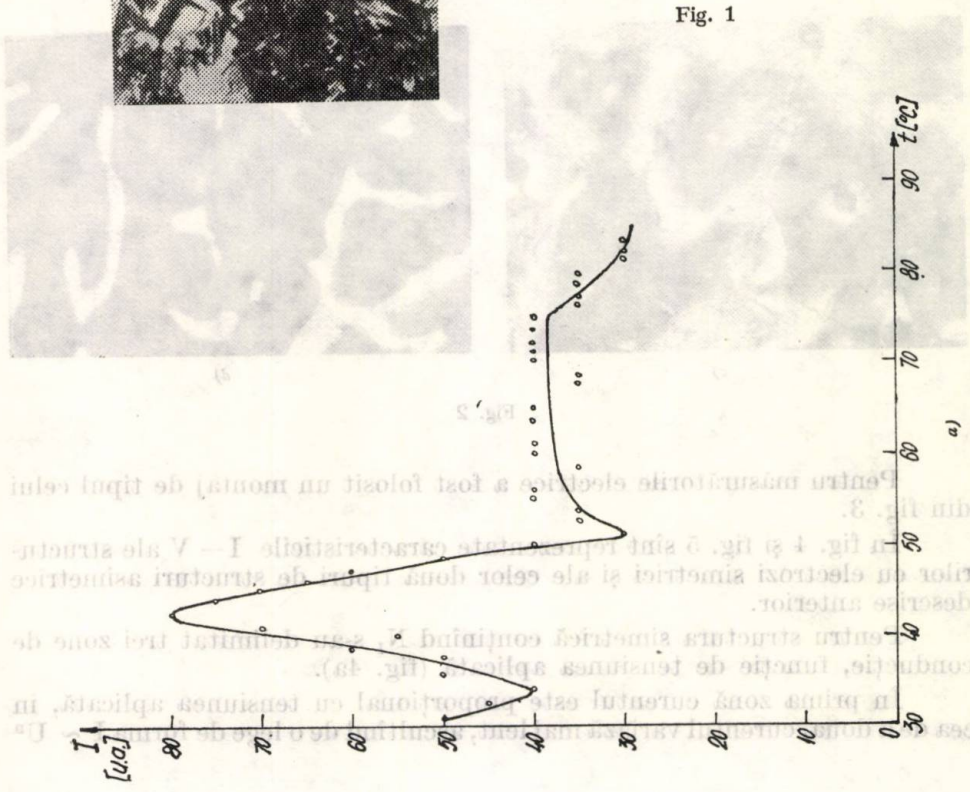


Fig. 1



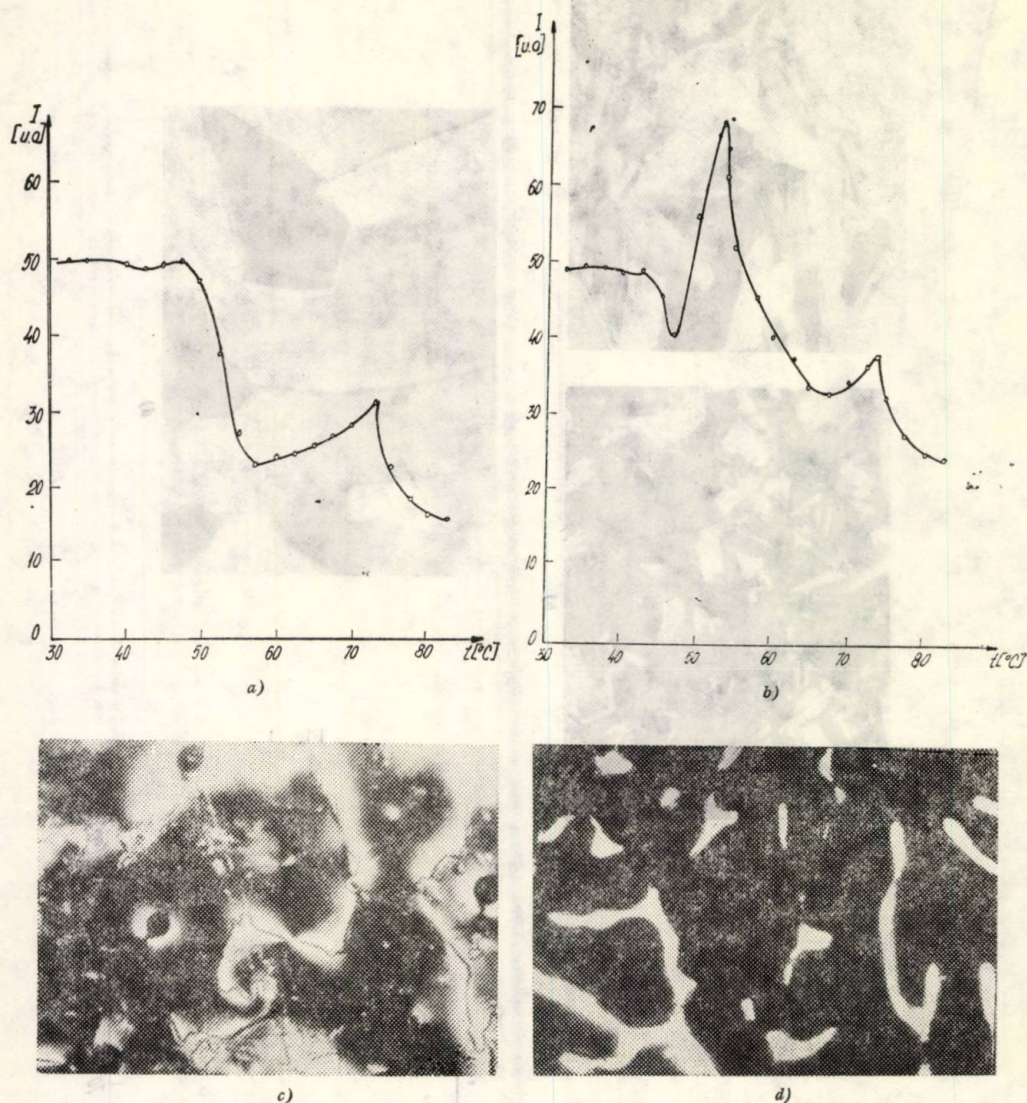


Fig. 2

Pentru măsurătorile electrice a fost folosit un montaj de tipul celui din fig. 3.

În fig. 4 și fig. 5 sînt reprezentate caracteristicile $I-V$ ale structurilor cu electrozi simetrici și ale celor două tipuri de structuri asimetrice descrise anterior.

Pentru structura simetrică conținînd N_1 s-au delimitat trei zone de conducție, funcție de tensiunea aplicată (fig. 4a).

În prima zonă curentul este proporțional cu tensiunea aplicată, în cea de a doua, curentul variază mai lent, ascultînd de o lege de forma $I \sim U^n$

$n < 1$, iar în cea de a treia zonă, curentul este puternic limitat de sarcina spațială generată în mediul nematic și ascultă de o lege de forma $I \sim U^2$.

În starea de lichid izotrop s-a pus în evidență o porțiune de rezistență negativă, care s-ar putea datora scăderii mobilității prin creșterea agitației termice.

Inversind sensul cîmpului electric, valorile curenților la aceleași tensiuni aplicate sînt aceleași.

Pentru structura asimetrică conținînd N_1 se observă că la aplicarea polarității pozitive pe electrodul dopat cu stibiu, se obține o conducție mai mare decît pentru polarizarea cealaltă. Această diferență crește cu creșterea temperaturii (fig. 4 b).

În caracteristicile $I - V$ trasate la întineric pentru structurile cu electrod din CdS conținînd substanța N_2 se observă valori mai mari ale curenților atunci cînd aplicăm polaritatea pozitivă pe electrodul cu CdS.

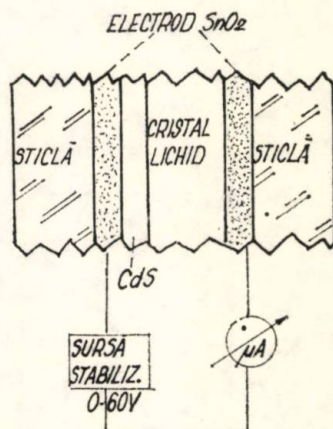


Fig. 3

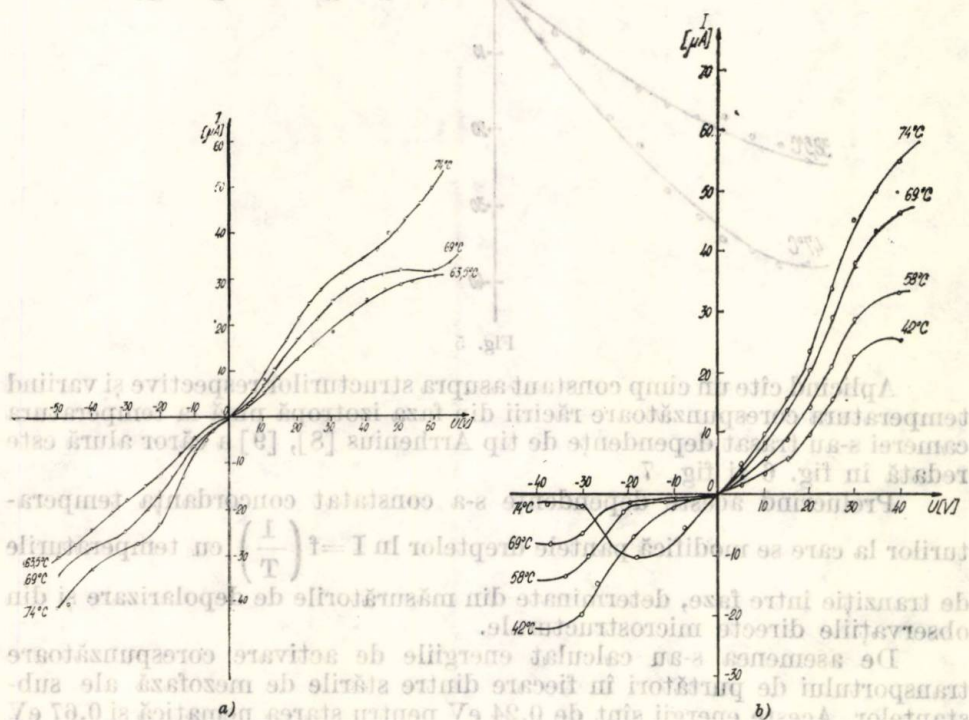


Fig. 4

Diferența se accentuează la iluminarea acestui electrod cu fluxul luminos provenit de la o lampă cu HBO.

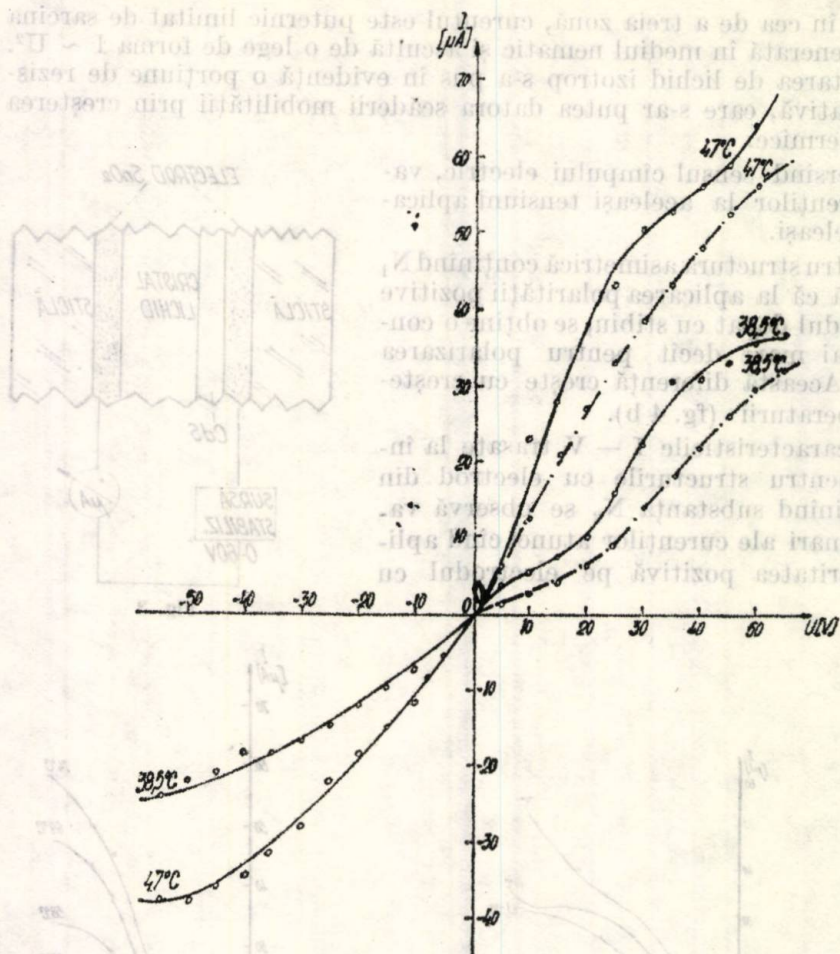


Fig. 5

Aplicind cte un cimp constant asupra structurilor respective și variind temperatura corespunzătoare răcirii din faza izotropă pînă la temperatura camerei s-au trasat dependențe de tip Arrhenius [8], [9] a căror alură este redată în fig. 6 și fig. 7.

Prelucrind aceste dependențe s-a constatat concordanța temperaturilor la care se modifică pantele dreptelor $\ln I = f\left(\frac{1}{T}\right)$ cu temperaturile de tranziție între faze, determinate din măsurătorile de depolarizare și din observațiile directe microstructurale.

De asemenea s-au calculat energiile de activare corespunzătoare transportului de purtători în fiecare dintre stările de mezofază ale substanțelor. Aceste energii sînt de 0,24 eV pentru starea nematică și 0,67 eV pentru starea smectică a substanței N_1 , 1,028 eV pentru starea smectică cu dendrite, 1,32 eV pentru starea smectică cu mozaic și 0,77 eV pentru starea nematică a substanței N_2 . Pentru substanța N_2 s-a calculat și energia de activare în faza de lichid izotrop, obținindu-se, 0,11 eV.

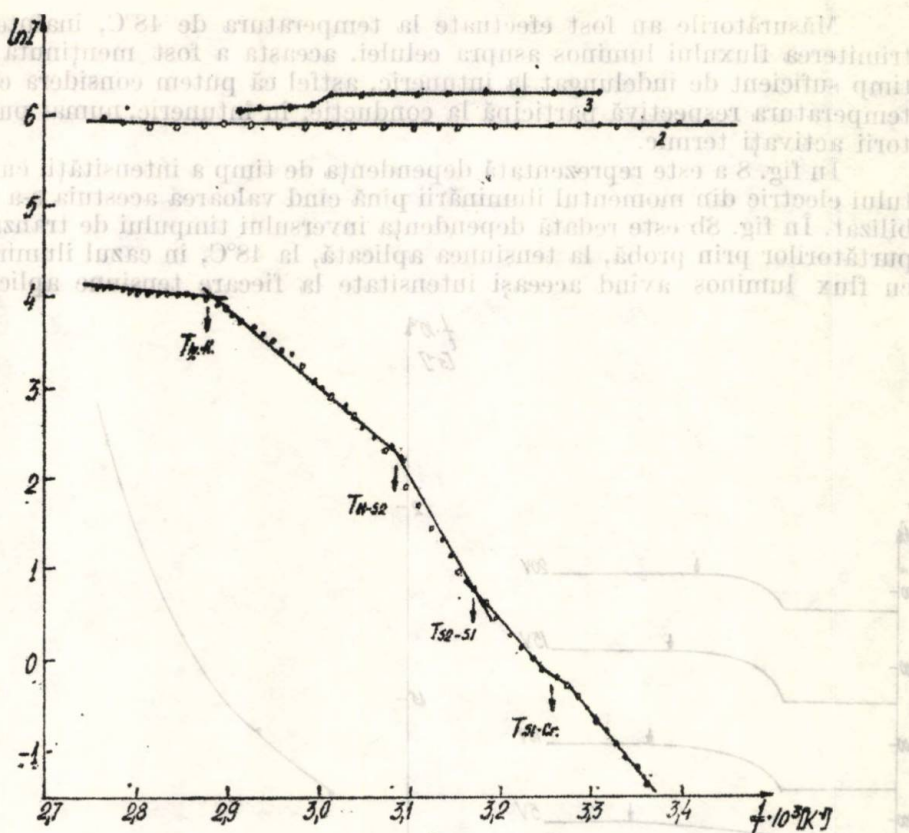


Fig. 6

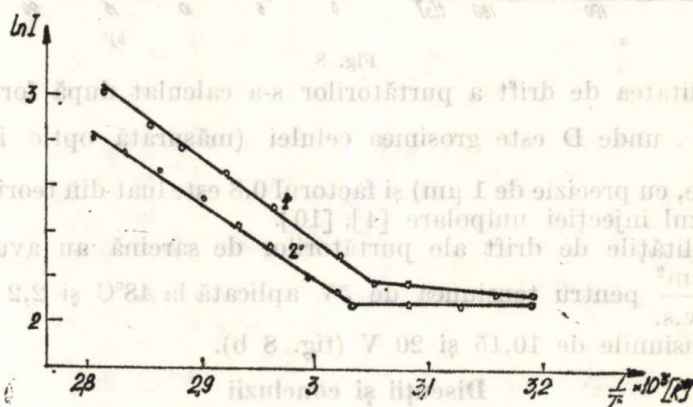


Fig. 7

Structurile având electrodul cu stratul din CdS, cu polaritate pozitivă au fost iluminate cu lumina provenind de la lampa HBO de 250 W și s-a înregistrat variația curentului în funcție de timp.

Măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 48°C, înainte de trimiterea fluxului luminos asupra celulei, aceasta a fost menținută un timp suficient de îndelungat la întuneric, astfel că putem considera că la temperatura respectivă participă la conducție, în întuneric, numai purtătorii activați termic.

În fig. 8 a este reprezentată dependența de timp a intensității curentului electric din momentul iluminării pînă cînd valoarea acestuia s-a stabilizat. În fig. 8b este redată dependența inversului timpului de tranzit al purtătorilor prin probă, la tensiunea aplicată, la 48°C, în cazul iluminării cu flux luminos avînd aceeași intensitate la fiecare tensiune aplicată.

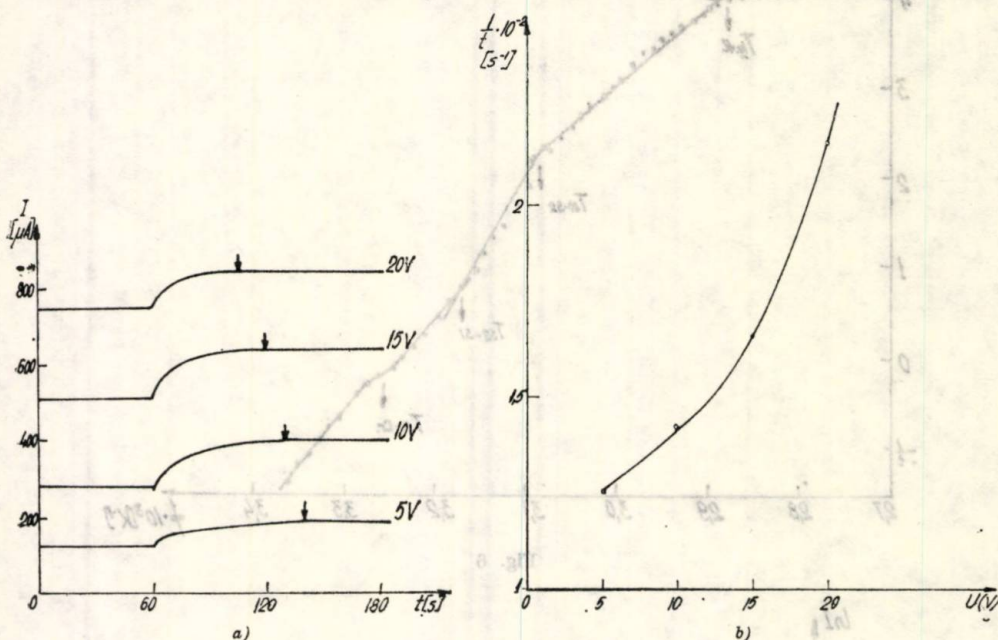


Fig. 8

Mobilitatea de drift a purtătorilor s-a calculat după formula $\mu = \frac{0,8 D^2}{U t}$, unde D este grosimea celulei (măsurată optic înainte de încapsulare, cu precizie de 1 μm) și factorul 0,8 este luat din teoria S.C.L.C. pentru cazul injecției unipolare [4], [10].

Mobilitățile de drift ale purtătorilor de sarcină au avut valorile $4,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{V.s.}}$ pentru tensiunea de 5V aplicată la 48°C și $2,2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{V.s.}}$ pentru tensiunile de 10,15 și 20 V (fig. 8 b).

Discuții și concluzii

Prin măsurătorile efectuate s-a constatat o concordanță a temperaturilor de tranziție între fazele celor două substanțe N_1 și N_2 , determinate prin observații microstructurale directe, măsurători de depolarizarea intensității luminoase și dependențe Arrhenius de tip $\ln I = \left(\frac{1}{T} \right)$.

Caracteristicile $I - V$ au fost neliniare pentru ambele substanțe și au pus în evidență caracterul asimetric al conducției în probele încapsulate între electrozi cu rezistivități diferite, respectind dependențe de tipul $I \sim U^n$, $1 < n < 2$.

Se remarcă deosebirea ce există între valorile curenților în funcție de temperatură în cazul mixturii N_2 încapsulată între electrozi identici și între un electrod cu strat de CdS și celălalt din SnO_2 (fig. 6,7). În proba simetrică curentul scade cu scăderea temperaturii. În proba asimetrică curentul este aproape constant la scăderea temperaturii indicind o „compensare”, datorită participării la conducție și a ionilor de Bi, pozitivi; în acest mod se pot realiza structuri a căror rezistență nu depinde de temperatură.

BIBLIOGRAFIE

1. K. Yoshino, K. Yamashir, Y. Ymishi, J. Appl. Phys. 13 (1974) 1471
2. G. Bech, J. K. Thomas, J. Chem. Phys. 57 (1972) 3649
3. P. S. Winokur, M. L. Roush, J. Silverman, J. Chem. Phys. 63 (1975) 3478
4. A. Lipinski, W. Mycielski, G. Derfel, Mol. Cryst. Liz. Cryst. 41 (lett), 137, (1978)
5. M. Yamashita, Y. Ameniya, Jap. J. of Appl. Phys. — 17,9 (1978) 1513.
6. E. M. Barrall, R. S. Porter, J. Johnson, Journ. of Chem. Phys, 70, 2 (1966).
7. I. Cuculescu, C. Moșoc, M. Honciuc, O. Savin, Rev. Roum. Phys, 22,6 (1977)
8. H. Baessler, M. M. Labes, Phys. Rew. Lett, 21, 327 (1968).
9. I. Cuculescu, C. Moșoc, O. Savin, V. „Cercetări în tehnologia electronică și fiabilitate”, Ed. Did. Buc., 1979, 389—398.
10. A. Many, G. Rakavy, Phys. Rev. 126, 1980 (1962).

On some Electrical Properties of the Cells with Nematic Liquid Crystals Having Different Doped Electrods

Two types of structures with differently doped electrodes were realised. Between them were encapsulated nematic liquid crystals.

The following were determined :

— The asymmetry of the conduction, from shape of the $I - V$ characteristics

— The activation energies, from dependencies of the type $\ln I = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

— The mobilities of the carriers, by following the variation of the electric current determined by the illumination in the case of a sequence of increasing voltages applied to the sample at a constant temperature.

C.Z. 541.18.05(—32)

OBSERVAȚII ASUPRA DISTRIBUȚIEI COEFICIENTULUI DE ASIMETRIE

DAN ANGHELESCU, AMELITTA VOGEL*

Se demonstrează independența expresiei dispersiei coeficientului de asimetrie de legea de distribuție (Poisson sau Bernoulli) a urmelor care constituie colectivul statistic.

Distribuția unghiulară a produșilor secundari formați la procese în emulsii nucleare oferă o cantitate apreciabilă de informație asupra interacțiunii generatoare. În multe cazuri, deoarece stabilirea detaliată a distribuției unghiulare necesită măsurători laborioase, se pot obține informații [1], [2], [3] — evident, nu complete — prin intermediul coeficientului de asimetrie b , mult mai ușor de determinat experimental, definit prin

$$b = 2 \frac{N_F - N_B}{N_F + N_B} \quad (1)$$

unde N_F reprezintă numărul de particule emise înainte, iar N_B numărul celor emise înapoi față de direcția inițială a primarului.

Numerele N_F și N_B fiind variabile aleatorii, coeficientul de asimetrie b este de asemenea o mărime aleatorie cu dispersia calculabilă cu ajutorul relației obișnuite de propagare a erorilor

$$\sigma_b^2 = \left(\frac{\partial b}{\partial N_F} \right)^2 \sigma_{N_F}^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial N_B} \right)^2 \sigma_{N_B}^2 \quad (2)$$

Mărimile N_F și N_B pot fi considerate independente, fiecare în parte distribuită Poisson [1], [4], deci cu dispersiile N_F respectiv N_B . Introducând în (2) aceste valori și efectuând derivatele parțiale, relația anterioară devine:

$$\sigma_b^2 = \frac{16 N_B^2}{N^4} N_F + \frac{16 N_F^2}{N^4} N_B \quad (3)$$

unde s-a notat cu N numărul total de particule (urme) decelate experimental

$$N = N_F + N_B \quad (4)$$

Calculule elementare conduc la

$$\sigma_b = 4 \sqrt{\frac{N_F N_B}{N^3}} \quad (5)$$

În cazul particular al unui coeficient de asimetrie foarte mic [4], [5], numerele N_F și N_B pot fi approximate prin $\frac{N}{2}$ (jumătate din numărul total de urme observate) și (5) se reduce la

$$\sigma_b = \frac{2}{\sqrt{N}} \quad (6)$$

Este însă posibilă și o altă interpretare, pornind de la constatarea că elementul unitar, observat ca atare la explorarea emulsiei sau a fotografiei din camera cu bule, nu este urma independentă, ci steaua, adică un ansamblu de urme. În consecință, cele N_F urme dintr-un total de N urme satisfac o distribuție Bernoulli [6] al cărei parametru α exprimă probabilitatea ca o particulă să fie emisă înainte. Atunci

$$N_F = \alpha N \quad (7)$$

și evident

$$N_B = N - N_F = (1 - \alpha) N \quad (8)$$

În acest context, coeficientul de asimetrie poate fi scris

$$b = \frac{2}{N} (2N_F - N) \quad (9)$$

Dispersia corespunzătoare egalității (9) este

$$\sigma_b^2 = \frac{2}{N} 2\sigma_{N_F} \quad (10)$$

Conform distribuției Bernoulli

$$\sigma_{N_F}^2 = N\alpha(1 - \alpha)$$

și relația anterioară devine

$$\sigma_b = \frac{4}{N} \sqrt{N\alpha(1 - \alpha)} \quad (11)$$

Introducând N_F și N_B , vonform (7) și (8) se obține

$$\sigma_b = 4 \sqrt{\frac{N_F N_B}{N^3}}$$

expresie întru totul identică cu (5.)

Trebuie observat că relația care exprimă dispersia în raport cu coeficientul de asimetrie

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{4 - b^2}{N}} \quad (12)$$

stabilită prin metoda plauzibilității maxime [7] este de asemenea identică cu (5), ceea ce se constată imediat înlocuind pe b prin relația de definiție (1) și efectuând calculele corespunzătoare.

În concluzie, ambiguitatea referitoare la legea de distribuție a numărului de urme (Poisson sau Bernoulli) nu afectează coeficientul de asimetrie, dispersia acestuia avînd o expresie bine determinată (5).

B I B L I O G R A F I E

1. H. Hulubei, S. Tîlveica, J. Ausländer, T. Viski, *Compte Rendus*, tome 245, 1037 (1957).
2. D. Anghelescu, J. S. Ausländer, I. I. Georgescu, A. Vogel, *Revue de Physique*, tome 6, 259, (1961).
3. D. Anghelescu, L. Anghelescu, M. Dima, A. Vogel, *Bul. I. P. B.*, tom XXXVI, nr. 3, 15 (1974).
4. I. Danisz, *Emission of the Heavy Particles in the Interactions at Energies greater than 10⁹ eV*, Polska Akad. Nauk, Report No. 238/VI (1962).
5. J. Bogdanovici, P. Ciok, Z. Galster, T. Sanievska, P. Zielinski, *Some Features of the Interactions of the 24 GeV Protons with Heavy Nuclei in Emulsion*, *Nucl. Phys.*, 40, 270 (1963).
6. R. Nişu, *Stud. şi Cerc. Fiz.* tom 31, 1, 23 (1979).
7. V. I. Goldanski, A. V. Kutenko, M. I. Podgoreşki, *Statistica otciotov pri registratii iadernih ciastiş, Gos. Izd. Fiz. Mat, Lit., Moscova, 1959.*

Remarques sur la distribution du coefficient d'asymétrie

On prouve que la dispersion du coefficient d'asymétrie ne dépend pas de la loi de distribution (Poisson ou Bernoulli) des traces qui constituent le collectif statistiques.

Introducând N_1 și N_2 conform (7) și (8) se obține

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

expresie identică cu (5).
 Tehnica observată în relația care exprimă dispersia în raport cu coeficientul de asimetrie

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{1 - \delta^2}{N}} \quad (12)$$

stabilită prin metoda planșibilității maxime [7] este de asemenea identică cu (5), ceea ce se constată imediat introducând pe δ prin relația de definiție (1) și efectuând calculele corespunzătoare.
 În concluzie, ambiguitățile referitoare la legea de distribuție a numărului de erori (Poisson sau Bernoulli) nu afectează coeficientul de asimetrie, dispersia acestuia având o expresie bine determinată (5).

BIBLIOGRAFIE

1. W. Hulsch, S. Thiele, J. Ausloos, T. Fink, *Compte Rendus*, tome 245, 1937 (1937).
2. D. Anghelescu, A. S. Ausloos, A. I. Gheorghe, A. Vogel, *Revue de Physique*, tome 6, 259 (1961).
3. D. Anghelescu, A. Anghelescu, M. Dima, A. Vogel, *Bull. I. R. R.*, tom XXXVI, nr. 3, 15 (1974).
4. J. Pankaj, *Emission of the Heavy Particles in the Interactions of Energies greater than 10⁶ eV*, *Polish Acad. Sci. Report No. 238-VI* (1962).
5. J. Bogdanović, P. Gior, N. Gior, T. Stanković, P. Zelinski, *Some Features of the Interactions of the 24 GeV Protons with Heavy Nuclei in Emulsion*, *Nucl. Phys.* 40, 270 (1963).
6. R. Vaid, *Stat. et Calc. Fiz.*, tom 31, 1, 23 (1973).
7. I. I. Golubinskii, A. V. Kuznetsov, M. I. Pochovskii, *Statistika otkritov pri registratsii izmenenii*, Gos. Izd. Fiz. Mat. Lit., Moscova, 1973.

Remarques sur la distribution du coefficient d'asymétrie

On prouve que la dispersion du coefficient d'asymétrie ne dépend pas de la loi de distribution (Poisson ou Bernoulli) des traces qui constituent le collectif statistique.

C.Z. : 541.63

547.259.7

COMBINAȚII COMPLEXE ALE IRIDIULUI ȘI OSMIULUI CU TRIBENZILARSINA

DUMITRU NEGOIU, ILEANA ȘERBAN*

Se descriu metodele de preparare a unei noi serii de combinații complexe ale iridiului (I) și iridiului (III) cu tribenzilarsina (L), de tipul $[\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3]$, $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{IrHX}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{IrHCl}_2\text{L}_3]$.

S-au preparat de asemenea combinații complexe ale osmiului (II) cu același ligand, de forma $[\text{OsHX}(\text{CO})\text{L}_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).

Compușii obținuți au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, măsurători de conductibilitate și spectre IR.

Introducere

Combinații complexe ale iridiului și osmiului care conțin în molecula lor oxid de carbon stabilizate prin arsine terțiare, în special prin alchilarsine, sînt cunoscute în număr mic /1—6/ în comparație cu cele stabilizate prin fosfine terțiare /1, 5, 6, 7/.

Au fost obținute combinații complexe de forma $[\text{IrHX}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L}=\text{fosfină}$ sau arsină terțiară), fie prin decarbonilarea alcoolului folosit ca solvent /1/, fie prin barbotarea directă a oxidului de carbon în soluția alcoolică a unei sări a metalului /8/. În acest ultim caz, se formează în prima etapă, combinația complexă solubilă $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ /9/ care prin reacție cu ligandul și hidracidul corespunzător /5/ duce la separarea produsilor cu randament mare.

Hidrurocarbonili ai iridiului (I) de tipul $[\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3]$ ($\text{L}=\text{fosfină}$ sau arsină terțiară) s-au obținut prin tratarea combinației complexe clorocarbonilice a iridiului (I) $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ cu hidrazină /10/ sau direct dintr-o sare a iridiului (IV) prin reducere cu aldehydă formică și soluție alcoolică de hidroxid de potasiu /11/.

Combinații de tipul celei sintetizate de Vaska în 1961 /12/, trans- $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X}=\text{halogen}$, $\text{L}=\text{fosfină}$ sau arsină terțiară), au fost mult studiate, efectuîndu-se un număr mare de sinteze cu serii întregi de fosfine sau arsine terțiare /1—5/.

Rezultate și discuții

În lucrare, se descriu prepararea și proprietățile unor noi combinații de tipul celor citate mai sus, folosind ca ligand, tribenzilarsina.

Prin barbotarea oxidului de carbon printr-o soluție fierbinte de acid hexacloroiridic sau hexabromoiridic, pînă la decolorare, urmată

Manuscris predat redacției la data de 15 iunie 1979

* Prof. dr. doc.; Asist. Catedra Chimie Anorganică

de adaosul arsinei și hidracidului corespunzător, se separă după concentrare la presiune redusă, cristale albe strălucitoare de dihalogenohidruură carbonilbis (tribenzilarsin)iridiu (III).

Mărind raportul arsină : iridiu, se separă în aceleași condiții, un alt compus, dihalogenohidruurătris(tribenzilarsin) iridiu(III), sub forma unor cristale alb-gălbui.

Prin tratarea dihalogenohidrurocarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu $[\text{IrHX}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ cu metoxid de sodiu în metanol, se elimină hidracidul respectiv (HCl sau HBr) și rezultă cantitativ trans- $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Încercările de a obține bromocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu(I) prin metateză cu bromură de litiu /1/ de la derivatul clorocarbonilic, au fost fără succes, separându-se din mediul de reacție un amestec de izomeri.

În schimb, iodocarbonilbis(tribenzilarsin)iridiu(I) s-a obținut cu randament bun prin aceeași metodă, folosind iodură de sodiu.

Prin aplicarea metodei lui Ahmed și colab. /11/ s-a reușit să se separe hidrurocarboniltris(tribenzilarsin) iridiu (I). Astfel, prin reducerea unei soluții de acid hexacloroiridic în 2-metoxietanol, cu aldehydă formică și potasă alcoolică, se formează o pulbere albă, fină, care s-a dovedit a avea formula $[\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3]$.

În speranța de a obține compuși ai osmiului (II) cu tribenzilarsina de forma celor descriși pentru ruteniu $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2]$ /13/ s-a barbotat un timp îndelungat (aprox. 10 ore) oxid de carbon, printr-o soluție în metoxietanol de sare de osmiu (IV). Adăugarea arsinei și concentrarea soluției duce însă la separarea halogenocarbonilhidrurobis(tribenzilarsin) osmiu (II), $[\text{OsHXX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Același compus s-a sintetizat mult mai convenabil folosind metoda lui Vaska /6/ prin dehidrocarbonilarea dizolventului (etilenglicol) metodă folosită de altfel de noi și în cazul p-tolilarsinei /14/. Rezultatele analizei chimice elementare sînt date în tabelele 1 și 2.

Din cauza volatilității foarte mari a tetraoxidului de osmiu reținut în vasele de absorbție, nu s-au putut face analize de carbon și hidrogen.



Tabelul 2

Analiza chimică elementară pentru combinațiile complexe ale iridiului

Compusul	C%		H%		Ir%	
	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$	52,3	52,1	4,35	4,25	19,45	19,22
$[\text{IrHBr}_2(\text{CO})\text{L}_2]$	47,9	47,5	3,99	3,78	17,82	17,67
$[\text{IrHCl}_2\text{L}_3]$	59,6	59,1	5,10	5,08	15,02	14,98
$[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$	54,2	54,31	4,41	4,39	21,7	21,63
$[\text{IrBr}(\text{CO})\text{L}_2]$	51,8	52,41	4,21	4,23	19,3	19,21
$[\text{IrI}(\text{CO})\text{L}_2]$	49,8	49,1	4,02	4,1	18,3	18,2
$[\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3]$	60,6	59,8	5,06	4,97	15,1	15,4

Tabelul 2

Analiza chimică elementară pentru combinațiile complexe ale osmiului

Compusul	Osmiu %		Halogen %	
	Teoretic	Experim.	Teoretic	Experim.
$[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}_3]$	14,7	14,12	2,73	3,01
$[\text{OsHBr}(\text{CO})\text{L}_3]$	14,2	13,98	5,95	5,72

De aceea s-a determinat osmiul ca $[\text{Os}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]$ $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ [15] iar halogenul gravimetric, sub formă de halogenură de argint.

Combinatiile sintetizate sînt greu solubile în nitrometan și nitrobenzen, cei mai indicați solvenți pentru măsurători de conductibilitate electrică. De aceea determinările s-au efectuat în acetonă la concentrații de 10^{-4} M. (tabelul 3).

Tabelul 3

Conductibilități molare

Compusul	Soluții în acetonă		
	Conc. $\%10^{-4}\text{M}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$	0,7	18	7,5
$[\text{IrHBr}_2(\text{CO})\text{L}_2]$	0,8	18	7,7
$[\text{IrHCl}_2\text{L}_3]$	0,2	18	8,1
$[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$	2,5	20	5,3
$[\text{IrBr}(\text{CO})\text{L}_2]$	2,5	20	5,3
$[\text{IrI}(\text{CO})\text{L}_2]$	2,5	20	6,1
$[\text{IrH}(\text{CO})\text{L}_3]$	0,5	18	9,8
$[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}_3]$	4	20	4,7
$[\text{OsHBr}(\text{CO})\text{L}_3]$	4	20	3,9

Valorile găsite corespund unor combinații complexe neelectrolitice întrucît, în acest solvent, electrolitii 1 : 1 prezintă conductibilități molare cuprinse între 100 și $140 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Spectre IR

Frecvențele de vibrație de valență ν_{CO} , $\nu_{\text{M-H}}$, $\nu_{\text{M-X}}$, precum și alte absorbții observate, unele din ele atribuite frecvențelor de vibrație de deformare δ_{CO} , $\delta_{\text{M-H}}$, $\delta_{\text{M-CO}}$ (notate cu un asteris) sînt prezentate în tabelul 4.

Toate combinațiile complexe prezintă o bandă de absorbție puternică în domeniul $1940-2050 \text{ cm}^{-1}$, atribuită frecvenței vibrației de valență

Tabelul 4

Spectre IR

Compusul	cm ⁻¹		
	ν CO	ν M—H	Alte absorbții
[IrHCl ₂ (CO)L ₂]	2040	2195	800, 705, 330
[IrHBr ₂ (CO)L ₂]	2040	2195	790, 335
[IrHCl ₂ L ₃]	—	2190	530
[IrCl(CO)L ₂]	1950	—	800*, 810*, 350*
[IrBr(CO)L ₂]	1950	—	815*, 345* ⁶
[IrI(CO)L ₂]	1948	—	785
[IrH(CO)L ₃]	1965	2085	915
[OsHCl(CO)L ₃ °]	1960	2030	580*, 495*, 750*
[OsHBr(CO)L ₃]	1960	2030	685*, 870*, 760

ν_{CO} . Deplasările vizibile observate în cazul acestei frecvențe, pentru diferiți compuși, sînt un indiciu al gradului de oxidare al metalului. Astfel, toate combinațiile iridiului (III) prezintă o frecvență de valență (ν_{CO}) la peste 2000 cm⁻¹ (în cazul nostru la 2030—2040 cm⁻¹), în timp ce combinațiile iridiului (I) prezintă valori mai scăzute ale acestei frecvențe (între 1950—1970 cm⁻¹).

Această diferență este explicată prin tendința de retrocedare electronică mai redusă de la iridiu la oxidul de carbon, în cazul iridiului (III).

În combinațiile complexe octaedrice ale iridiului (III) cu configurația electronică d⁶, efectele diferite ale halogenului și arsinei asupra frecvenței de valență ν_{Ir-H} , ne permit să facem unele observații foarte utile. Astfel, cînd hidrogenul este în poziția trans față de halogen, frecvența de vibrație de valență ν_{Ir-H} este mult mai mare decît atunci cînd hidrogenul este în poziție trans față de arsină sau față de oxid de carbon. Deci, o creștere a caracterului ionic al legăturii M—X ar cauza o creștere corespunzătoare a frecvenței vibrației de valență ν_{M-H} . De asemenea Chatt /8/ afirmă că, frecvența de vibrație de valență ν_{CO} este mai mică atunci cînd oxidul de carbon este în poziție trans față de un halogen, în comparație cu cea a unei grupări CO în trans față de hidrogen.

Valorile frecvențelor de vibrație de valență ν_{CO} și ν_{Ir-H} găsite pentru combinațiile sintetizate de tipul [IrHX₂(CO)L₂] la 2195 cm⁻¹ pentru frecvența de vibrație de valență ν_{M-H} și la 2040 cm⁻¹ pentru frecvența de vibrație de valență ν_{CO} , ne îndreptățesc să afirmăm că hidrogenul se află în poziție trans față de un halogen. După cum a afirmat Deeming /1/ numai hidrurocarbonilii iridiului (III) cu această configurație dau reacții de dehidrohalogenare, conducînd la trans-halogenocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I). Frecvența de vibrație de valență ν_{CO} în jur de 1950 cm⁻¹ a compuşilor [IrX(CO)L₂] atestă gradul de oxidare unu al iridiului. Accentuarea frecvenței de la 345 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației de valență

a legăturii Ir—X, în compuşii iridiului (I) precum și o ușoară deplasare a ei spre frecvențe mai mari față de cea a ligandului liber, ne îndreptățește să afirmăm că halogenul este în trans față de oxidul de carbon. /1/.

Atribuirile benzilor de absorbție în regiunea $400-650\text{ cm}^{-1}$ sînt mai dificile din cauza suprapunerii absorbției ligandului cu a combinațiilor complexe. În general spectrele IR ale combinațiilor complexe sînt aproape identice cu cele ale arsinei libere, exceptînd benzile proprii liganzilor din compuşii. S-ar putea atribui absorbția care apare la 800 cm^{-1} în spectrul IR al compusului $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ frecvenței de deformare $\delta_{\text{r-co}}$, iar cea de la 870 cm^{-1} în cazul combinației complexe a osmiului (II), frecvenței de deformare $\delta_{\text{os-H}}$. Banda de intensitate mai mică de la 750 cm^{-1} observabilă mai bine în clorocomplexul osmiului (II) poate fi atribuită vibrației de deformare $\delta_{\text{M-co}}$. /14/. Benzile din regiunea 600 cm^{-1} observate în $[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ sau chiar mai jos la 495 cm^{-1} par a fi asociate cu vibrațiile grupării CO coordonate. Acest lucru poate fi confirmat prin faptul că frecvențele găsite aici lipsesc din compuşii care nu conțin CO, ca de exemplu în $[\text{OsCl}_3\text{L}_3]$ /17/.

În figurile 1, 2, 3 sînt date frecvențele de vibrație ν_{CO} , $\nu_{\text{M-H}}$, $\nu_{\text{M-X}}$ pentru cîteva din combinațiile complexe sintetizate.

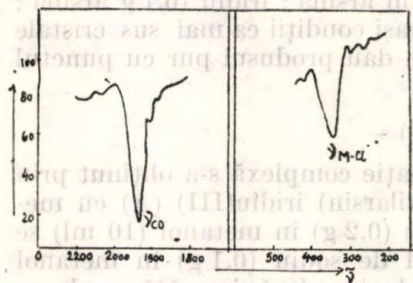


Fig. 1 — Frecvențele de vibrație de valență ν_{CO} și $\nu_{\text{M-Cl}}$ pentru $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$

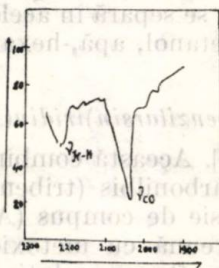


Fig. 2 — Frecvențele de vibrație de valență $\nu_{\text{M-H}}$ și ν_{CO} pentru $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$

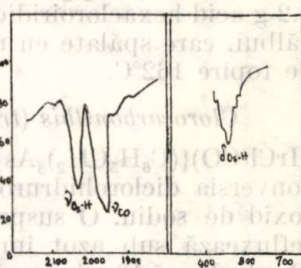


Fig. 3 — Frecvențele de vibrație de valență $\nu_{\text{M-H}}$, ν_{CO} și frecvențele de vibrație de deformare $\delta_{\text{OS-H}}$ pentru $[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}_3]$

Parte experimentală

Toate sintezele au fost efectuate în atmosferă de azot. Ligandul, tribenzilarsina, a fost preparată după metoda descrisă în literatură /16/ cu unele modificări. Din cauza instabilității ei la aer, s-a păstrat în borcane perfect închise în atmosferă de azot.

S-au utilizat pentru prepararea combinațiilor complexe următoarele substanțe: acid hexacloroiridic ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acid hexabromoiridic ($\text{H}_2\text{IrBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hexacloroosmiat de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$), hexabromosmiat de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$).

Păstrarea riguroasă a condițiilor de reacție: atmosferă de azot, agitare puternică, solvenți perfect anhidri și puri asigură succesul reacțiilor precum și randamente bune în produși.

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru Perkin Elmer 621 cu rețele, în pastilă de KBr și CsI.

Conductibilitățile electrice au fost măsurate la un conductometru II DK 102/1 în soluție de acetonă.

Diclorohidruocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III) —

$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_2]$. Într-o soluție fierbinte de acid hexacloroiridic (0,2 g) în 20 ml metoxietanol se barbotează oxid de carbon (aprox. 2 ore) până ce soluția devine galben pal. Se răcește. Se adaugă tribenzilarsină (0,35 g) în 2-metoxietanol (25 ml) și acid clorhidric conc. (0,2 ml). Se reduce volumul soluției până la jumătate prin evaporare la presiunea redusă. Se obțin pe pereții vasului paiete albe, strălucitoare cu puncte de topire 152°C. Se poate recristaliza din metanol. Solubil în clorură de metilen, acetonă benzen.

Dibromohidruocarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu (III) —

$[\text{IrHBr}_2(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_2]$. Se folosește aceeași metodă de obținere ca la cloroderivat. Se adaugă odată cu arsina în soluția de acid hexabromoiridic saturată cu oxid de carbon, acid bromhidric proaspăt distilat (0,3 ml). Cristalele galben-pal care se separă, se spală cu metanol. Se usucă la vid. Punct de topire 148°C.

Diclorohidruotris (tribenzilarsin)iridiu (III) —

$[\text{IrHCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_3]$. Schimbând raportul arsina : iridiu (0,7 g arsina : 0,2 g acid hexacloroiridic), se separă în aceleași condiții ca mai sus cristale gălbui, care spălate cu metanol, apă, hexan dau produsul pur cu punctul de topire 162°C.

Clorocarbonilbis (tribenzilarsin)iridiu(I) —

$[\text{IrCl}(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_2]$. Această combinație complexă s-a obținut prin conversia diclorohidruocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu(III) (A) cu metoxid de sodiu. O suspensie de compus (A) (0,2 g) în metanol (10 ml) se refluxează sub azot împreună cu metoxid de sodiu (0,1 g) în metanol (2 ml). După 10 minute de refluxare soluția devine clară și capătă o culoare galben intensă. Se răcește rapid cu gheață, când se separă cantitativ o pulbere microcristalină galben lămiie. Se spală cu metanol și se usucă la vid. Compusul are punctul de topire 150°C.

Bromocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) —

$[\text{IrBr}(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_2]$. Se obține prin aceeași metodă ca pentru clorura respectivă plecând de la dibromohidruocarbonilbis(tribenzil) arsin iridiu (III). Punct de topire 158°C.

Iodocarbonilbis (tribenzilarsin)iridiu(I) —

$[\text{IrI}(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_2]$. La o soluție de clorocarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu (I) (0,1 g) în benzen (25 ml) se adaugă 1 g de iodură de sodiu. Balonul se ține la întuneric o oră sub agitare puternică. Se obțin prin concentrare și răcire puternică cristale galbene. Se spală cu metanol și se usucă la vid. Punctul de topire 156°C.

Hidruocarboniltris (tribenzilarsin)iridiu (I) —

$[\text{IrH}(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}\}_3]$. La o soluție fierbinte agitată de tribenzilarsină (0,6 g) în 2-metoxietanol (25 ml) se adaugă rapid o soluție de acid hexacloroiridic (0,2 g) în 2-metoxietanol (10 ml), aldehydă formică (4 ml) și

o soluție de hidroxid de potasiu (0.1 g) în 2-metoxietanol (5. ml). Culoarea soluției se schimbă brusc în roșu cu precipitarea abundentă. După o refluxare de 10 minute, întreaga masă se decolorează la alb. Prin adaos de metanol compusul se aglomerează. Se filtrează, se spală cu metanol și se usucă la vid. Punct de topire 215°C.

Clorohidruocarboniltris (tribenzilarsin)osmiu(II) —

[OsHCl(CO){ $(C_6H_5CH_2)_3As$ }_3]. A. — La o soluție fierbinte de hexacloroosmiat de amoniu (0,12 g) în monoetilenglicol (75 ml), se adaugă o soluție de tribenzilarsină (0,7 g) în alcool etilic fierbinte (100 ml). După aproximativ o jumătate de oră de încălzire într-un pahar erlenmeyer ușor acoperit, se separă un precipitat alb-gri care se insolubilizează total prin adaos de metanol. Se filtrează, se spală cu metanol și se usucă la vid. Compusul are punctul de topire 210°C.

B. — Se barbotează oxid de carbon (10 ore) printr-o soluție refluxată de hexacloroosmiat de amoniu (0,2 g) în 2-metoxietanol (20 ml). Culoarea soluției se schimbă foarte puțin. Se adaugă tribenzilarsină (0,3 g) în 2-metoxietanol (15 ml). Se continuă refluxarea încă o jumătate de oră. Prin concentrarea înaintată a soluției la presiune redusă se separă aceleași cristale alb-gri ca la metoda A.

Bromohidruocarboniltris(tribenzilarsin)osmiu(II) —

[OsHBr(CO){ $(C_6H_5CH_2)_3As$ }_3]. S-a folosit metoda A. de la cloroderivat. Compusul alb separat are punctul de topire 216°C (cu descompunere).

BIBLIOGRAFIE

1. A. J. Deeming, J. Chem. Soc. A. 1887 (1968).
2. G. K. N. Reedy, E. G. Leelamani, Indian J. Chem. 7, 928 (1969).
3. G. K. N. Reedy, E. G. Leelamani, Indian J. Chem. 171 (1973).
4. G. K. N. Reedy, N. M. Nanje Gowda, Indian J. Chem. 185 (1974).
5. J. Chatt, N. P. Johnson, B. L. Shaw, KJ. Chem. Soc. A. 604 (1967).
6. L. Vaska, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1262 (1961).
7. L. Vaska, J. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc. 756 (1961).
8. J. Chatt, N. P. Johnson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1625 (1964).
9. M. Angoletta, Gaz. Chim. Ital. 89, 2359 (1959).
10. S. S. Bath, L. Vaska, J. Amer. Chem. Soc. 3500 (1963).
11. N. Ahmad S. D. Robinson, M. F. Uttley, J. Chem. Soc. 843 (1972).
12. L. Vaska, J. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1981).
13. T. A. Stephenson, G. Wilkinson, J. Inor. Nucl. Chem., 28, 945 (1966).
14. L. Vaska, J. Amer. Chem. Soc. 1943 (1964).
15. P. Spacu, C. Gheorghiu, Z. Anal. Chem. 5, 174 (1960).
16. Dodonov, Medox Chem. Ber. 1256 (1935).

Composés de coordination d'Iridium et d'Osmium avec la tribenzylarsine

On décrit les méthodes d'obtention d'une nouvelle série de composés de coordination d'iridium (I) et d'iridium (III) avec la tribenzylarsine (L) du type : [IrH(CO)L₆], [IrX(CO)L₂] (X=Cl, Br, I), [IrHX₂(CO)L₂] (X=Cl, Br), [IrHCl₂L₃]

On a aussi préparé des complexes d'osmium avec le même ligand ayant la forme [OsHX(CO)L₃](X=Cl, Br).

Les complexes obtenus ont été caractérisés par l'analyse chimique, la conductibilité électrique et les spectres I.R.

C.Z.: 678.742.2

535.42

66.065.5

CRISTALINITATEA POLIETILENOXIDULUI

MINODORA LECA, MARIANA SURMEIAN, CRISTINA MANDRAVEL*

S-a determinat gradul de cristalinitate al polietilenoxidului prin difracția razelor X, spectroscopie în IR și cromatografie gaz-lichid. Prima metodă conduce la valorile cele mai mari, iar ultima la cele mai mici. Diferențele se datorează grosimilor diferite ale probelor, la care — în ultimul caz — se adaugă adsorbția polimerului pe suport.

Polietilenoxidul (PEO) face parte din categoria polimerilor cu grad înalt de cristalinitate, formînd structuri puternicordonate chiar pentru mase moleculare mari, de ordinul $10^5 - 10^6$. Prin spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară s-au obținut pentru gradul de cristalinitate valori de 95% [1], care sînt în concordanță cu diagramele de difracție a razelor X, cu topirea bruscă și cu microstructura sferulitelor. Cristalinitatea înaltă se datorează, pe de o parte, forțelor intermoleculare puternice și, pe de altă parte, flexibilității mari a legăturilor $-C-O-C-$, care face posibilă mișcarea segmentelor începînd de la temperatura de $-50^\circ C$. Temperatura de topire, pentru mase moleculare mici, este dependentă de masa moleculară. Polimerul cu $\bar{M} = 6 \cdot 10^3$ se topește la $60-63^\circ C$, iar cei cu masa moleculară de ordinul 10^5-10^6 la $62-65^\circ C$ [1].

Ideea de a determina gradul de cristalinitate al PEO a rezultat dintr-o lucrare anterioară [2], în care s-a determinat temperatura de topire a unui polimer cu $\bar{M} = 4 \cdot 10^4$ prin cromatografie gaz-lichid, obținîndu-se valoarea de $60,1^\circ C$, mai mică decît cea din literatură [1].

Două cauze pot fi responsabile de diferența găsită: filmul depus pe faza staționară este prea subțire, astfel încît gradul de cristalinitate este mai mic decît al bloc-polimerului sau gradul de cristalinitate al polimerului utilizat este relativ scăzut. Pentru a stabili cauza reală, s-a determinat gradul de cristalinitate pentru probe de mai multe grosimi: pentru bloc-polimerul cristalizat prin difracția razelor X, pentru filme cu grosimea de ordinul 10^{-3} cm — prin spectroscopie în IR și pentru filme cu grosimea de ordinul 10^{-5} cm depuse pe faza staționară — prin cromatografie gaz-lichid.

Parte experimentală

S-a utilizat un PEO japonez, cu $M = 4 \cdot 10^4$.

Metoda difracției razelor X. Probele de polimer s-au preparat direct pe talerul difractometrului, prin topire în etuvă la $110^\circ C$ și răcire în aer

Manuscris predat redacției la data de 3 octombrie 1979

* Șef lucrări dr.; Chimist; Conf. dr. Catedra de Chimie Fizică și Tehnologie Electrochimică.

la temperatura camerei. Difractogramele au fost înregistrate la un difractometru Philips, la temperatura camerei (22°C), în intervalul $2\theta = 14-28^{\circ}$, folosind vitezele de rotire de 2 și respectiv $0,5^{\circ}/\text{min}$. Ca standard intern amorf s-a utilizat carbowax 400, iar pentru a înregistra difractograma stării amorphe carbowax 600. Proba cu standard intern s-a preparat prin amestecarea polimerului topit, la 110°C , cu carbowax 400, omogenizare, turnare pe taler și răcire în aer la temperatura camerei.

Metoda spectroscopiei în IR. Filmele de polimer, cu grosimea de ordinul 10^{-3} cm, au fost obținute prin presarea topiturii de polimer între două lamele de sticlă încălzite urmată de răcire la temperatura camerei. Ca standard amorf s-a utilizat carbowax 400. Filmele lichide s-au preparat prin presarea directă a substanței între ferestrele de fluorită și grosimea lor s-a determinat prin metoda Fox și Martin [3]. Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru Specord IR 71 în domeniul $650-4600\text{ cm}^{-1}$, utilizând un suport special pentru montarea filmelor solide.

Metoda cromatografică. Faza staționară s-a depus pe chromosorb P 100—120 mesh din soluție în cloroform, prin evaporarea înceată a solvențului la temperatura camerei sub amestecare continuă, pentru a asigura o grosime cât mai uniformă a filmului de polimer. Concentrația fazei staționare, exprimată în procente în greutate, s-a redeterminat prin calcinare și a fost de 8%. Suprafața filmului s-a calculat din suprafața geometrică a suportului. Suprafața specifică, egală cu $3/r\rho$, unde r reprezintă raza particulelor suportului, iar ρ densitatea, conduce la o valoare a suprafeței filmului de $0,49\text{ m}^2$. Considerând masa și densitatea polimerului, rezultă o grosime a filmului de $6,7 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$. Umplutura astfel preparată s-a introdus într-o coloană cu lungimea de 1,5 m și diametrul exterior de 6 mm, care s-a montat într-un cromatograf Carlo Erba GT prevăzut cu detector de ionizare în flacăra. Ca gaz purtător s-a folosit argonul, iar ca probă care nu interacționează cu faza staționară metanul. Condiționarea coloanei s-a făcut timp de trei ore la 70°C , cu un debit de 10 ml/min . Temperatura coloanei a fost variată din aproximativ cinci în cinci grade în intervalul $41,5-78,2^{\circ}\text{C}$, măsurându-se cu o exactitate de $0,05^{\circ}$; termostatarea, la fiecare temperatură, s-a făcut minimum 30 min. S-au injectat: benzen, toluen, cloroform, tetraclorură de carbon și *n*-octan. Temperatura injectorului s-a menținut la 140° , iar a detectorului la 160°C . Volumul probelor a fost de $0,1-0,2\text{ }\mu\text{l}$, menținut constant pentru o probă dată. Debitul gazului purtător a fost de 40 ml/min . S-au determinat timpii de reținere corecți față de picul metanului, luându-se media a 3—5 determinări. Volumele de reținere specifice au fost corectate pentru căderea de presiune în coloană, presiunea vaporilor de apă și temperatură.

Rezultate și discuții

Încă de la început trebuie subliniat faptul că obținerea probelor pentru determinarea gradului de cristalinitate prin cele trei metode enumerate s-a făcut în condiții diferite, impuse de specificul metodelor, păstrind, în măsura în care a fost posibil, condițiile de răcire constante. Astfel, probele preparate pentru determinarea cristalinității prin difracția razelor X vor avea același grad de cristalinitate ca bloc-polimerul. Filmele obținute prin presarea topiturii între lamele de sticlă, datorită grosimii mici și contactului intim cu suprafața sticlei, pot să nu fie reprezentative pentru

bloc-polimerul cristalizat. Sînt indicații [4] că, într-o asemenea situație, numărul de nuclee de cristalizare se reduce, avînd ca urmare formarea unor sferulite de dimensiuni mai mari. În timpul depunerii pe suport, prin evaporarea solventului, se obțin de asemenea sferulite. Toate probele obținute prin cele trei metode au structură sferulitică, dar diferă prin dimensiunea sferulitelor și deci prin perfecțiunea lor, ceea ce influențează gradul de cristalinitate.

În altă ordine de idei, trebuie amintit că însăși definirea gradului de cristalinitate face ca rezultatele obținute prin diferite metode să nu fie identice. Gradul de cristalinitate, dat de fracția în greutate sau volum de polimer care se află în stare cristalină, exprimată de obicei procentual, poate fi determinat, în principiu, măsurînd orice proprietate care are valori diferite pentru starea cristalină și amorfă. Toate metodele, prezentate într-o lucrare anterioară [5], presupun polimerul cristalino-amorf ca un simplu amestec de două componente, care contribuie la proprietatea considerată proporțional cu cantitatea lor relativă. Trecerea de la regiunile cu ordine tridimensională la cele dezordonate nu se poate face brusc, ci prin intermediul unor regiuni interfaciale cu ordine intermediară [6]. Unele metode consideră aceste regiuni cristaline, altele le consideră amorse. Deoarece fiecare metodă pentru evaluarea gradului de cristalinitate, ia în considerație doar una dintre proprietățile fazei cristaline și amorse între valorile obținute prin diferite metode apar diferențe inerente.

Prin difracția razelor X se obține procentul de polimer cu ordine tridimensională; spectroscopia IR dă procentul de polimer aflat în stare ordonată. Dacă o dezordine afectează conformația unui singur lanț și nu proprietățile sale de împachetare, gradul de cristalinitate obținut prin prima metodă va fi mai mare decît cel obținut prin a doua. Cromatografia gaz-lichid dă procentul de fază staționară impenetrabilă pentru proba moleculară [7]. În regiunile cu ordine intermediară pătrunderea poate fi parțială, mai ales pentru moleculele cu volum mic, deci este de așteptat ca această metodă să considere mai adecvat regiunile interfaciale.

Din difracția razelor X gradul de cristalinitate s-a determinat prin metoda standardului intern [8]. Folosirea acestei metode a fost impusă, pe de o parte, de cristalinitatea înaltă a polimerului și, pe de altă parte, de înălțimea scăzută a curbei de difracție a polimerului amorf. Ca standard intern s-a folosit carbowax 400, lichid la temperatura camerei, în proporție de 33,33 %. În figura 1 se dau difractogramele pentru polimerul amorf (a) — înregistrată pentru carbowax 600; pentru PEO studiat (b) și proba cu standard intern (c). Condițiile de lucru au fost următoarele: sensibilitatea $4 \cdot 10^3$ și viteza de rotație a probei $2^\circ/\text{min}$.

Difractograma polimerului amorf are maximul la $2\theta = 20,4^\circ$. Pentru polimerul cristalin se obțin două maxime principale: la $2\theta = 19,7^\circ$ și, respectiv, $23,6^\circ$. Contribuția regiunilor amorse s-a delimitat considerînd că în difractograma polimerului cristalino-amorf maximul curbei amorse își păstrează poziția, coincidînd cu minimul dintre cele două maxime principale. Gradul de cristalinitate x al probei inițiale este dat de relația:

$$x = \frac{1}{1 + k \frac{I_a}{I_c}} \cdot 100 \quad (1)$$

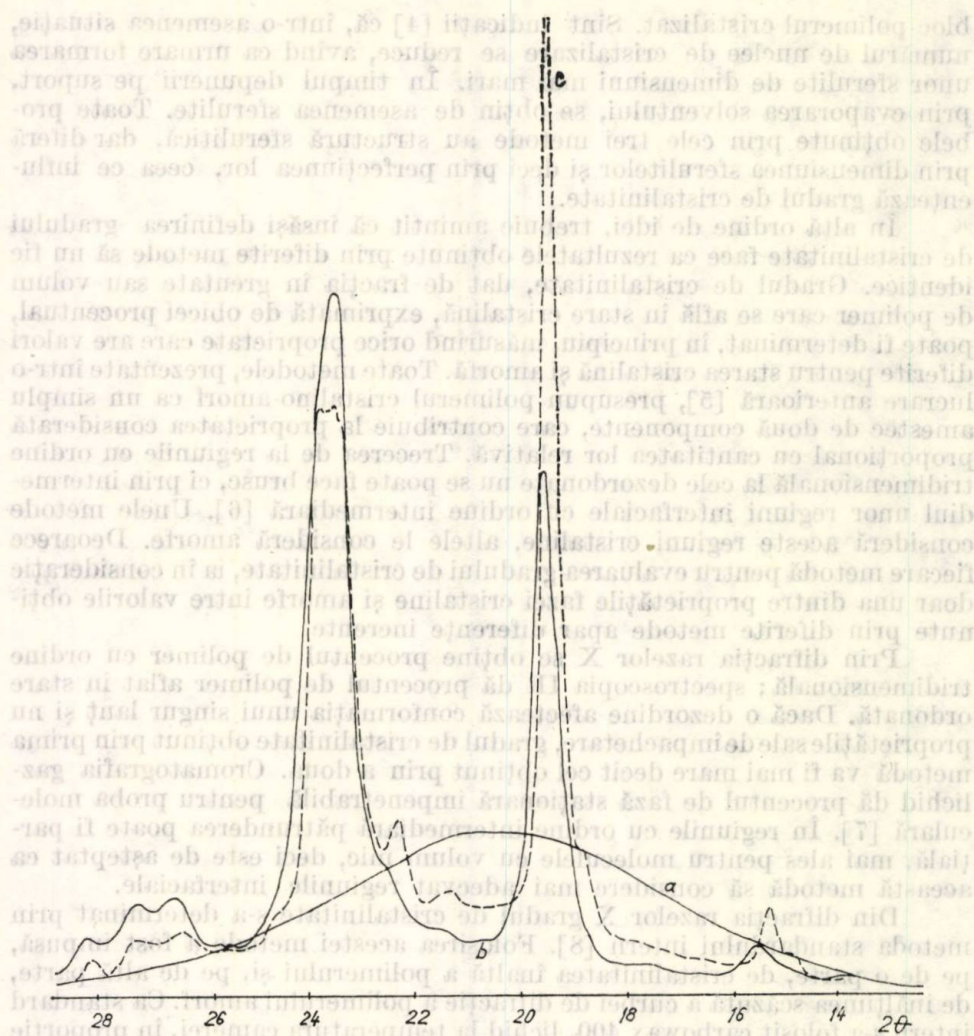


Fig. 1

iar al probei cu $A\%$ standard intern de :

$$0, Ax = \frac{1}{1 + k \frac{I'_a}{I'_c}} \cdot 100 \quad (2)$$

unde cu I s-au notat intensitățile, indicele a desemnează faza amorfă, c — cristalină, cu prim s-a notat proba cu standard intern, iar k este o constantă care reprezintă panta dreptei $\frac{x}{x'} = f\left(\frac{I}{I'}\right)$ [8] pentru mai multe amestecuri polimer-standard intern.

S-au măsurat suprafețele maximelor și a curbei probei amorfe cuprinsă între $2\theta = 14$ și 28° prin planimetrare, utilizând difractogramele înregistrate la o viteză de rotație a probei de $0,5^\circ/\text{min}$ (pentru a mări exactitatea) obținându-se un grad de cristalinitate de $79,1\%$ (tab. 1).

Tabelul 1

Intensitățile maximelor curbelor amorfe și cristaline pentru polimerul inițial și cu standard intern și gradul de cristalinitate

Polimer	I_a	I_c	x, %
PEO 40000	0,0514	0,2976	79,1
PEO 40000 + 33,33 % carbowax 400	0,2208	0,3773	—

Gradul de cristalinitate se poate determina prin spectroscopie IR fie folosind benzile cristaline, fie pe cele amorfe, fie combinându-le. Întrucît nu se poate obține un polimer 100% cristalin, utilizarea benzilor cristaline este dezavantajoasă. În plus, acestea sînt foarte sensibile la efectele de orientare. Benzile amorfe, în schimb, nu sînt supuse unor asemenea restricții și de aceea sînt preferate.

Ca bandă amorfă pentru PEO este indicată banda de la 1286 cm^{-1} [9]. Odată banda amorfă aleasă, se calculează coeficientul de extincție specific, ε , cu formula :

$$\varepsilon = \lg I_0/I \frac{1}{\rho l} \quad (3)$$

unde I_0/I este densitatea optică, ρ — densitatea probei și l — grosimea sa. Presupunînd coeficienții de extincție ai benzii amorfe proporționali cu conținutul de stare amorfă, gradul de cristalinitate este dat de relația :

$$100 - x = \varepsilon/\varepsilon' \quad (4)$$

unde cu indicele prim s-a notat polimerul complet amorf. În literatură [10] se arată că grosimea filmului trebuie astfel aleasă încît transmisia benzii grupei eterice de la $1123-1100\text{ cm}^{-1}$ să nu depășească 10% . Condiția a fost îndeplinită de filmul cu grosimea de $5,1 \cdot 10^{-3}$, pentru care s-a calculat gradul de cristalinitate (tab. 2).

Tabelul 2.

Densitatea optică, grosimea filmelor de polimer, coeficienții de extincție specifici pentru banda de la 1286 cm^{-1} și gradul de cristalinitate.

Polimer	I_0/I	$h \cdot 10^{-3}, \text{ cm}$	$\varepsilon, \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$	x, %
Carbowax 400	1,607	2,7	67,82	0
PEO 40000	1,264	5,1	16,35	75,9
PEO 40000 + 33,33 % carbowax 400	1,666	5,5	34,15	49,7

Pentru a verifica exactitatea metodei s-a preparat un film din proba cu standard intern utilizată la difracția razelor X. Raportul dintre gradul de cristalinitate al acesteia și cel al polimerului neamestecat este de 0,655, ceea ce înseamnă că proporția de polimer inițial în amestec este de 65,6 %, valoare destul de apropiată de cea reală (66,67 %) și care conduce la o diferență pentru gradul de cristalinitate de sub 1 %, atestând exactitatea bună a metodei.

Gradul de cristalinitate obținut prin cromatografie gaz-lichid este dependent de grosimea filmului : cu cât filmul este mai subțire, gradul de cristalinitate este mai mic. Pentru PEO această dependență nu se mai observă dacă grosimea filmului depășește 10^{-6} cm [11]. Grosimea filmului depus fiind cu un ordin de mărime mai mare ($6,7 \cdot 10^{-5}$ cm) prin această metodă se obține gradul de cristalinitate maxim posibil.

În vederea stabilirii condițiilor pe care trebuie să le îndeplinească proba moleculară pentru a obține grade de cristalinitate corecte, s-au injectat mai multe substanțe : benzen, toluen, cloroform, tetraclorură de carbon și *n*-octan. Diagramele de reținere obținute sînt redată în figura 2. Deoarece mecanismul de reținere nu se modifică, gradul de cristalinitate la o temperatură dată se calculează cu relația [7] :

$$x = \left(1 - \frac{V_g}{V'_g}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

unde V_g este volumul de reținere măsurat, iar V'_g valoarea corespunzătoare pentru proba complet amorfă, obținută prin extrapolarea liniară a diagramei de reținere a polimerului lichid la temperatura considerată. Intervalul de temperatură în care se face extrapolarea fiind mic, căldura de vaporizare a substanței injectate poate fi considerată constantă, deci nu este necesară o extrapolare curbilinie [12]. În tabelul 3 se dau gradele de cristalinitate determinate pentru cele cinci probe injectate la cinci temperaturi.

Valorile obținute pentru primele patru probe sînt identice, în limita erorilor experimentale, pe cînd pentru *n*-octan sînt sub jumătate. Aceasta demonstrează că

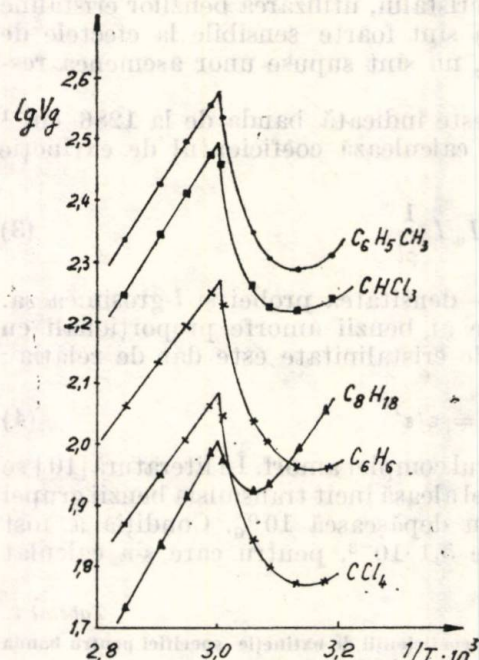


Fig. 2

pentru a obține grade de cristalinitate corecte trebuie să se injecteze substanțe volatile, care sînt solvenți pentru polimerul considerat.

Gradele de cristalinitate obținute prin cele trei metode pot fi comparate numai dacă sînt determinate la aceeași temperatură. Dacă prin difracția razelor X și spectroscopie în IR s-au obținut valorile gradului de cristalinitate la temperatura camerei (22°C), prin cromatografie gaz-lichid tem-

Tabelul 3.

Gradele de cristalinitate ale PEO 40000 obținute pentru cele cinci probe injectate.

T, K	x, %					Media pentru primele 4 probe
	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$CHCl_3$	CCl_4	C_8H_{18}	
314,7	71,6	71,4	71,3	71,2	32,1	71,4
319,6	66,8	66,4	67,2	66,5	31,9	66,7
324,4	60,0	60,4	60,2	60,3	30,2	60,2
327,2	50,8	51,0	52,2	51,1	27,0	51,3
332,2	11,3	10,8	11,0	10,9	4,1	11,0

peratura minimă a fost de 41,5°C. Determinarea gradului de cristalinitate la temperatura camerei se poate face prin extrapolarea curbei ce dă dependența gradului de cristalinitate de temperatură (fig. 3), obținându-se valoarea de 74%.

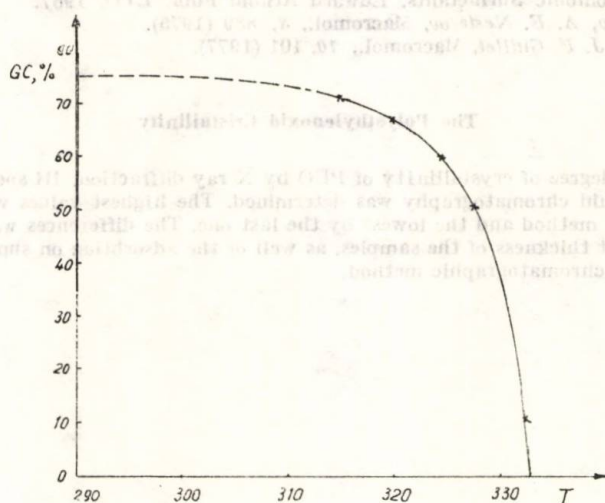


Fig. 3

Gradele de cristalinitate relativ scăzute obținute pentru PEO cu $M = 4 \cdot 10^4$ se explică prin faptul că, la mase moleculare mai mari de $6 \cdot 10^3$ pentru care cristalinitatea este maximă, lanțurile se încurcă, conducând la o împachetare mai puțin densă.

Concluzii

Cel mai ridicat grad de cristalinitate se obține pentru bloc polimer. Filmele utilizate fiind subțiri, cu grosime mai mică decât diametrul sferulitelor, dezvoltarea cristalinității nu este completă și gradele de cristalinitate obținute sînt mai mici. În cazul filmelor depuse pe suport, utilizate în cromatografia gaz-lichid, după Lipatov și Nesterov [11] are loc formarea unui

strat de polimer adsorbit la interfața suport-fază staționară în care, datorită restricțiilor conformaționale, mobilitatea și densitatea de împachetare sînt micșorate, ceea ce conduce la modificarea condițiilor de cristalizare și micșorare a gradului de cristalinitate la grosimi mici ale filmului.

BIBLIOGRAFIE

1. F. W. Stone, J. J. Stratta, Ethylene Oxide Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, ed. H. F. Mark, vol. 6, John Wiley, 1967.
2. M. Leca, M. Surmeian, Materiale Plastice, sub tipar.
3. I. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. (London), 174, 234 (1940).
4. A. Sharples, Crystallinity, Polymer Science, ed. A. D. Jenkins, North-Holland Publ. Comp., 1972, cap. 4.
5. M. Leca, Materiale Plastice, 8 (9), 475 (1971).
6. L. Mandelkern, J. Polymer Sci.: Symposium, 50, 457 (1975).
7. J. F. Guillet, A. N. Stein, Macromol., 3, 102 (1970).
8. F. H. Chung, R. W. Scott, J. Appl. Cryst., 6, 225 (1973).
9. J. L. Koenig, A. G. Angood, J. Polymer Sci. A2, 8, 1787 (1970).
10. P. Becher, Nonionic Surfactants, Edward Arnold Publ. LTD, 1967.
11. Yu. S. Lipatov, A. E. Nesterov, Macromol., 8, 889 (1975).
12. J. M. Braun, J. E. Guillet, Macromol., 10, 101 (1977).

The Polyethylenoxid Crystallinity

The degree of crystallinity of PEO by X ray diffraction, IR spectroscopy and gas-liquid chromatography was determined. The highest values were given by the first method and the lowest by the last one. The differences were due to the different thickness of the samples, as well or the adsorption on suport in the case of the chromatographic method.

C.Z. : 541.126 :547.212+546.217

LIMITE DE EXPLOZIE ALE AMESTECULUI ETENA-AER LA PRESIUNI SUBATMOSFERICE

D. OANCEA, DOMNINA POPESCU, V. GOȘA, R. H. SCHUSTER, N. I. IONESCU*

Au fost determinate diagramele presiunii limită de explozie — concentrație, pentru sistemul etenă — aer, în domeniul de presiuni subatmosferice. Se arată că ele depind de procedeul de inițiere folosit.

În lucrări anterioare [1 — 3] am studiat aspecte ale comportării explozive a sistemului vinilacetilenă-aer, la presiuni subatmosferice. În lucrarea de față am extins preocupările noastre în acest domeniu și asupra sistemului etenă-aer.

Partea experimentală

Instalația și modul de lucru au fost descrise într-o lucrare anterioară [1].

S-au folosit trei celule de explozie, identice ca formă și dimensiuni cu cea descrisă în lucrarea [1].

Sursele de inițiere, plasate la partea inferioară a celulelor, au fost constituite din :

a) filament de platină ($\varnothing = 0,1$ mm, $L = 5$ cm, $\rho = 95 \Omega/\text{m}$) încălzit prin aplicarea unei tensiuni de 10 V.

b) filament de nichel-crom ($\varnothing = 0,1$ mm, $L = 2,5$ cm și $\rho = 135 \Omega/\text{m}$) topit prin aplicarea unei tensiuni de 100 V.

c) scînteie electrică, produsă prin descărcarea sub tensiune constantă de 10.000 V a unei bobine Rumkhorff, între 2 electrozi de oțel avînd suprafețe plane de descărcare egale cu $4,5 \text{ mm}^2$, plasați la distanța de 3,5 mm.

Pentru fiecare din cele 3 metode de inițiere folosite, a fost apreciat efectul mecanic al exploziilor ; energia critică de inițiere nu a fost determinată decît pentru inițierea prin filament încălzit [1].

Reactivii folosiți au fost : etena (C. P. Brazi), de puritate 99,85 %, determinată gaz-cromatografic și aerul, uscat înainte de introducerea în instalație cu ajutorul unui tren de uscare conținînd $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$, KOH (granule) P_2O_5 pe vată de sticlă și CaCl_2 anh.

Manuscris predat redacției la data de

* Șef lucrări dr., Cercetător chim ; Cercetător fiz. ; Cercetător ; Cercetător dr. Centrul Chimie fizică.

Rezultate și discuții

Diagramele presiunilor limită de explozie, în funcție de concentrația etenei în amestec, obținute cu ajutorul celor 3 metode de inițiere, sînt date în figura 1 — inițierea cu filament încălzit (curba b), figura 2—inițierea cu fir topit și respectiv, în figura 3—inițierea prin scînteie electrică (curba b).

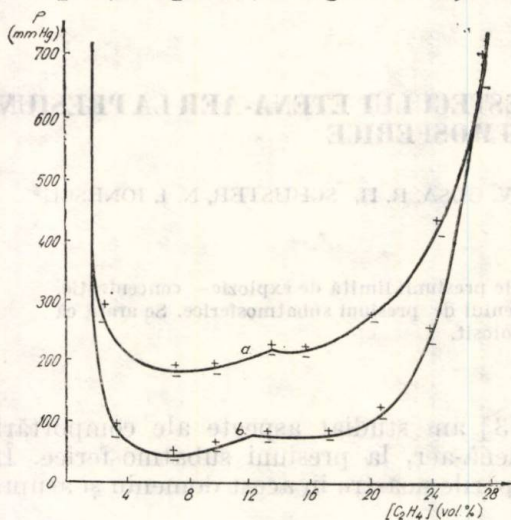


Fig. 1 — Limite de explozie în sistemul etenă-aer. Inițiere prin filament încălzit.

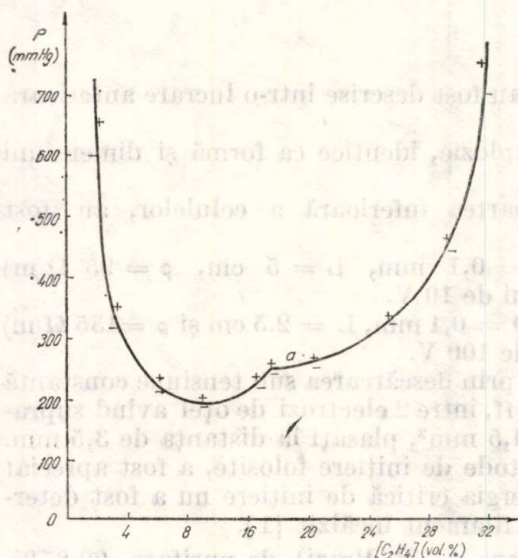


Fig. 2 — Limite de explozie în sistemul etenă-aer. Inițiere prin fir topit.



Fig. 3 — Limite de explozie în sistemul etenă-aer. Inițiere prin scînteie inductivă.

Trebuie precizat că în cazul inițierii prin filament încălzit sau prin scînteie, s-au considerat explozive acele amestecuri în care flacăra odată apărută în jurul sursei de inițiere, se propagă în toată celula. În schimb, la inițierea prin fir topit, luminescența care însoțește topirea firului împie-

dică observarea vizuală a propagării flăcării în celula de explozie. Din acest motiv, s-a ales drept criteriu al exploziei deschiderea celulei atunci cînd presiunea maximă atinsă în timpul exploziei depășește presiunea atmosferică.

Cele două criterii conduc la valori mult diferite ale presiunilor minime la care mai are loc explozia : conform primului criteriu, se obține valoarea de 50 mm Hg la inițierea prin filament încălzit și respectiv 75 mm Hg la inițierea prin scînteie. Conform celui de al doilea criteriu, se obține presiunea minimă de explozie de 180 mm Hg la inițierea prin fir topit.

Pentru a compara influența naturii sursei de inițiere asupra presiunilor minime de explozie, s-a aplicat criteriul deschiderii celulei și pentru inițierea prin filament încălzit și scînteie. În acest fel, s-au obținut curbele *a* din figurile 1 și respectiv 3.

Inițierea prin filament încălzit (fig. 1) delimitează, atît prin curba *a* cît și prin curba *b*, un domeniu de instabilitate avînd drept limită inferioară concentrația de 2 % vol etenă în aer și drept limită superioară concentrația de 28 % vol (valori extrapolate pentru presiunea inițială de 760 mm Hg). Pornind de la limita inferioară de explozie, presiunile limită date de curba *b* scad odată cu creșterea concentrației de etenă în amestec, atîngînd valoarea minimă la o concentrație de 7–8 % etenă, apropiată de concentrația stoechiometrică a amestecului etenă-aer. Același aspect îl are și curba *a* care evoluează ulterior spre un al doilea minim, situat la concentrația de 15–16 % etenă.

Inițierea prin fir topit (figura 2) indică aceleași valori ale limitelor de explozie ca și inițierea prin filament încălzit. În schimb apare mai accentuată tendința de formare a doi lobi pe curba *P–C* obținută la inițierea prin fir topit în comparație cu cea obținută la inițierea prin fir încălzit (curba *a*, figura 1).

Lobii se diferențiază și din punct de vedere al luminiscentei ce însoțește exploziile : albastră (primul lob), galbenă (al doilea lob). S-a observat că flăcările albastre se propagă rapid în tot cuprinsul celulei, pe cînd cele galbene se propagă lent, la aceleași valori ale presiunii inițiale.

Astfel de diagrame bilobare au mai fost semnalate în cazul exploziei la presiuni subatmosferice a unor amestecuri de alcani și alchene inferioare cu aer, inițiate prin fir încălzit, scînteie inductivă sau fulmicoton [4] sau a unor amestecuri vinilacetilenă-aer inițiate prin fir încălzit [2].

Spre deosebire de primele două metode de inițiere, scînteia delimitează pentru amestecul etenă-aer un domeniu de instabilitate mult mai îngust, cuprins între 4 și 17 % vol C_2H_4 , indiferent de criteriul folosit pentru discernerea exploziei (curba *a* sau curba *b*). Nici una din aceste curbe nu mai prezintă forma bilobară pusă în evidență cu ajutorul celorlalte două metode de inițiere.

Faptul că scînteia inductivă ce dezvoltă o energie coborîtă se comportă ca o sursă de amorsare puțin eficace și indică astfel limite de explozie mai apropiate este confirmat de date din literatură referitoare la același amestec gazos [5]. Aceasta reiese și din compararea efectelor mecanice măsurate la explozia unor amestecuri de aceeași concentrație, la aceeași presiune inițială ; astfel, în cazul amestecului cu 6,4 % vol C_2H_4 la $P = 250$ mmHg, amorsarea prin scînteie imprimă discului de închidere a celulei un impuls de 3000 dyn. s, amorsarea prin filament încălzit un impuls de 3800 dyn. s,

iar amorsarea prin fir topit — 5000 dyn. s. Conform acestui criteriu, firu topit reprezintă, dintre sursele de inițiere folosite, sursa cea mai eficace, datorită turbulenței suplimentare a gazului pe care o realizează topirea și vaporizarea firului într-un interval de timp scurt (de ordinul milisecundelor).

Pentru toate cele 3 metode de inițiere folosite, impulsul exploziilor (determinat pentru presiuni inițiale situate deasupra curbelor a în figurile 1—3) crește odată cu creșterea presiunii inițiale, așa cum s-a observat și în cazul amestecurilor vinilacetilenă-aer inițiate prin filament încălzit [22]. În figura 4 sînt prezentate impulsurile măsurate la explozia citorva dintre amestecurile etenă-aer studiate, la inițierea prin fir topit.

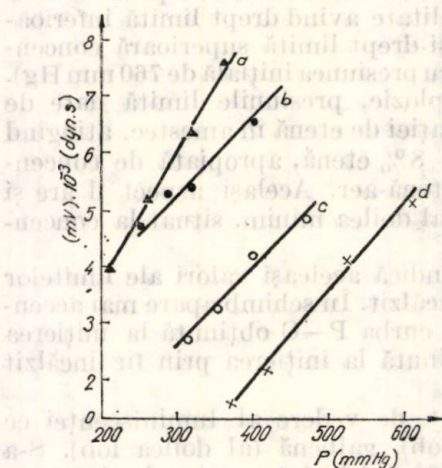


Fig. 4 — Dependenta efectului mecanic al exploziei de presiunea inițială. Inițiere prin fir topit.

a) 6,4; b) 9,4; c) 20,1; d) 2,6% vol C_2H_4 .

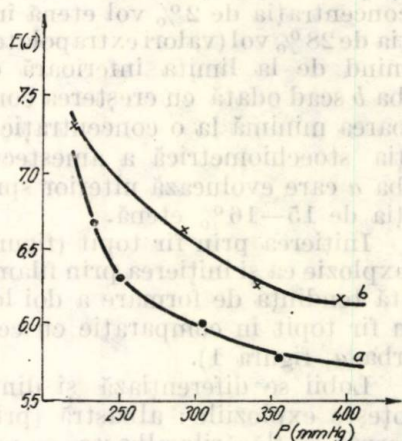


Fig. 5 — Dependenta energiei critice de inițiere a exploziei de presiunea inițială. Inițiere prin filament încălzit

a) 6,4; b) 9,4% vol. C_2H_4 .

Pentru aceeași presiune inițială, amestecul cu concentrație 6,4% C_2H_4 prezintă valorile cele mai ridicate atât ale impulsului, cât și a pantei dependenței impulsului de presiune. Aceași regularitate a fost observată și la inițierea prin filament încălzit și prin scînteie, indicînd că această compoziție, foarte apropiată de cea stoechiometrică (6,66% vol C_2H_4) corespunde amestecului celui mai instabil etenă-aer. Această observație este confirmată de măsurarea energiilor critice la inițierea prin filament încălzit (fig. 5); la oricare din presiunile inițiale, amestecul cel mai stabil se caracterizează prin valorile cele mai coborîte ale energiei critice de inițiere.

În concluzie, experiențele efectuate au pus în evidență dependența caracteristicilor exploziei amestecurilor etenă-aer de natura sursei de inițiere.

BIBLIOGRAFIE

1. *R. H. Schuster, N. I. Ionescu, D. Popescu, D. Oancea*, Rev. Roum. Chimie, 24, 531 (1979).
2. *D. Popescu, V. Goşa, R. H. Schuster, N. I. Ionescu, D. Oancea*, Rev. Roum. Chimie (sub tipar).
3. *V. Goşa, R. H. Schuster, N. I. Ionescu, D. Oancea, D. Popescu*, Rev. Roum. Chimie (sub tipar).
4. *J. T. Di Piazza, M. Gerstein*, Ind. Eng. Chem., 43, 2721 (1951).
5. *J. Gaube, H. Grosse—Wortmann, K. Simmrock*, Chem. Ing. Technik, 40, 660 (1968).

Explosion Limits for Ethylene in Air at Subatmospheric Pressures

The diagrams of minimum explosion pressure versus concentration for ethylene-air mixtures at subatmospheric initial pressures were determined. The results are strongly dependent upon the initiation source characteristics.

BIBLIOGRAPHY

1. H. M. Schuster, N. I. Ionescu, D. Popescu, D. Oancea, Rev. Roum. Chimie, 11, 581 (1976).
2. D. Popescu, V. Oancea, H. M. Schuster, N. I. Ionescu, D. Oancea, Rev. Roum. Chimie (sub. 1987).
3. H. M. Schuster, N. I. Ionescu, D. Popescu, D. Oancea, Rev. Roum. Chimie (sub. 1987).
4. J. T. O'Leary, M. F. O'Leary, Ind. Eng. Chem., 45, 2731 (1953).
5. J. T. O'Leary, M. F. O'Leary, K. Stumm, Chem. Ing. Technik, 40, 666 (1968).

Explosion Limits for Ethylene in Air at Subatmospheric Pressures

The diagrams of minimum explosion pressure versus concentration for ethylene-air mixtures at subatmospheric initial pressures were determined. The results are strongly dependent upon the initiation source characteristics.

C.Z.: 546.49.04
543

DETERMINAREA MERCURULUI (II) PE BAZA ABSORBȚIEI ÎN UV A CLORO- ȘI BROMOCOMPLECȘILOR SĂI

ANDREI FLORIN DĂNEȚ, ANGELA BĂRBUICĂ *

La o concentrație de minimum 2 M de ioni Cl^- și 0,8 M de ioni Br^- , practic întreaga cantitate de mercur se găsește în soluție sub formă de HgCl_4^{2-} și respectiv HgBr_4^{2-} . Maximul de absorbție pentru HgCl_4^{2-} este la 230 nm, iar pentru HgBr_4^{2-} la 250 nm. Coeficienții molar de absorbție optică fiind $27400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ în primul caz și $35100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ în cel de-al doilea caz. Cele mai bune rezultate la determinarea mercurului se obțin la utilizarea ionului Br^- . Se propune determinarea Hg(II) din probe complexe după reducerea lui la stare elementară, antrenarea cu un curent de aer a vaporilor de mercur și prinderea lor într-o soluție de permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric. După descompunerea excesului de permanganat cu un reducător potrivit, mercurul poate fi determinat cu bune rezultate sub forma tetrabromocomplexului său. Ionii Mn(II) și SO_4^{2-} nu interferează chiar în cantități mari. În metoda de determinare a mercurului propusă interferează Fe(III) și Pb(II) .

Dintre reactivii anorganici propuși pentru determinarea mercurului, mai importanți sînt ionii de iodură și sulfocianură. Mercurul (II) formează cu exces de ioni iodură sau sulfocianură, complecși stabili de tipul HgX_4^{2-} (unde X reprezintă anionul I^- sau SCN^-). Acești complecși absorb în domeniul UV al spectrului.

Metodele propuse de determinare a mercurului ce utilizează acești reactivi, se remarcă printr-o bună sensibilitate, dar printr-o destul de redusă selectivitate. În cazul metodei de determinare ce utilizează iodura [1], este necesar ca pH-ul soluției să fie cuprins între 5 și 9, un mare număr de ioni metalici formînd complecși sau precipitate cu reactivul în aceste condiții. Utilizînd ionul de sulfocianură mercurul se poate determina fie pe baza absorbției optice a complexului format [2], fie pe baza micșorării absorbției optice a unei soluții de Fe(SCN)_3 , la lungimea de undă la care aceasta are maximum de absorbție, în urma descompunerii complexului, prin formarea de Hg(SCN)_2 [3].

Ionii de Cl^- și Br^- formează cu ionul de Hg(II) complecși de tipul HgX_n^{2-n} , cu următoarele constante de stabilitate [4]: $K_{\text{Hg}^+ \text{Cl}} = 6,74$, $K_{\text{HgCl}_2} = 13,22$, $K_{\text{HgCl}_3^-} = 14,07$, $K_{\text{HgCl}_4^{2-}} = 15,07$, $K_{\text{Hg}^+ \text{Br}} = 9,05$, $K_{\text{HgBr}_2} = 17,32$, $K_{\text{HgBr}_3^-} = 19,74$ și $K_{\text{HgBr}_4^{2-}} = 21,00$. La un exces de ioni Cl^- sau Br^- se formează practic cantitativ speciile HgCl_4^{2-} și HgBr_4^{2-} . Derivații organomercurici de tipul RHg^+ (unde R este un radical organic) și compuși pe care îi formează cu ionul Cl^- sau Br^- , au un coeficient molar de absorbție optică, la lungimea de undă la care au maximum de absorbție optică

Manuscris predat redacției la data de 8 februarie 1979.

* Asist. dr. Catedra Chimie Analitică; Chimist Comb. chim. Craiova.

speciile HgCl_4^{2-} și HgBr_4^{2-} , mult mai mic decât al acestora, datorită efectului hipocrom al legăturii C—Hg [5]. Acest lucru face posibilă determinarea mercurului sub formă de compuși anorganici în prezența compușilor organomercurici. În această lucrare ne propunem să facem un studiu al posibilității de determinare a mercurului pe baza absorbției în UV a cloro-și bromocomplexilor săi.

Parte experimentală

Reactivi și aparate

— Soluție de clorură mercurică cu titrul de 500 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$.

S-a preparat prin cântărirea cantității corespunzătoare de clorură mercurică și dizolvarea acesteia în apă distilată. Din această soluție s-au preparat și altele mai diluate, care de regulă au fost obținute numai în momentul întrebuițării, ținând seama de faptul că acestea nu sînt foarte stabile (poate avea loc o reducere a mercurului de către urmele de substanțe organice din apă, o absorbție a acestuia pe pereții vaselor de laborator, sau pe suspensiile din soluție, etc.).

— Acid clorhidric concentrat.

— Soluție de bromură de potasiu 4 M.

— Acid sulfuric 10 N.

— Soluție de permanganat de potasiu 1,5 N.

— Soluție de apă oxigenată 3%.

Specetrele de absorbție optică s-au efectuat cu spectrofotometrul Specord UV VIS Carl Zeiss Jena, în cuve de cuarț de 0,5 cm.

Modul de lucru

În toate cazurile probele au fost preparate prin introducerea în baloane cotate de 25 ml a soluției ce conține mercur (II), adăugarea soluției agenților de complexare, și aducerea la semn cu apă distilată. Măsurătorile de absorbție optică s-au efectuat față de o probă martor ce nu conține mercur.

Rezultate și discuții

În fig. 1 se prezintă spectrele de absorbție, a unei soluții de 3,2 M acid clorhidric (1) și a unor soluții ce conțin aceeași cantitate de acid clorhidric și cantități de 1, 2, 4, 8, 12 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$ (2, 3, 4, 5, și 6). Din figură se poate vedea că maximum de absorbție al complexului de mercur este la 230 nm. Acidul clorhidric are o absorbție mică la această lungime de undă. Se obține o dependență liniară a absorbției optice în funcție de concentrația de mercur (II) în domeniul 1—12 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$ (la utilizarea cuvelor de 0,5 cm). Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea $27 \cdot 400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pentru trecerea practic cantitativă a ionului Hg^{2+} în tetraclorocomplexul său este necesară o concentrație a ionilor Cl^- de minimum 2 M, pentru cantitățile de mercur cu care se lucrează. Se

poate înlocui acidul clorhidric cu o clorură alcalină, de exemplu clorură de litiu, care permite obținerea unor rezultate similare.

În figura 2 se prezintă spectrele de absorbție, a unei soluții 0,8 M de bromură de potasiu (1) și a unor soluții ce conțin aceeași cantitate de

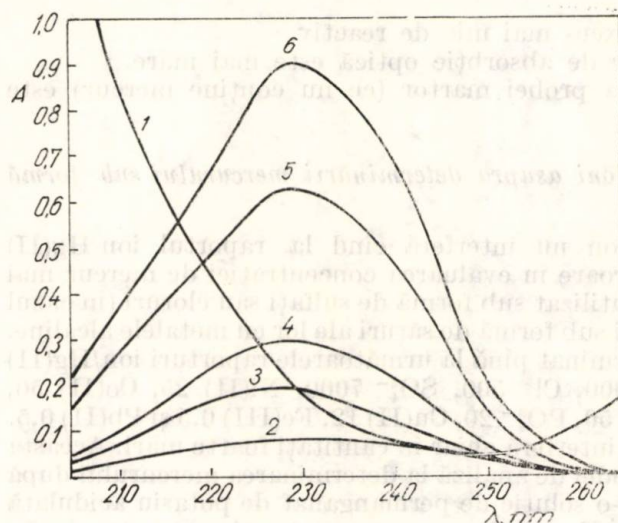


Fig. 1 Spectrele de absorbție optică ale unor soluții 3,2 M de acid clorhidric ce conțin următoarele cantități de mercur (II) : 1) 0, 2) 1, 3) 2, 4) 4, 5) 8, 6) 12 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$; cuve 0, 5 cm.

bromură de potasiu și cantități de 1, 2, 3, 4, 8 și 12 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$ (2, 3, 4, 5, 6 și 7). Din figură se constată că maximum de absorbție al complexilor formați este la 250 nm. Soluția de bromură de potasiu practic nu absoarbe la această lungime de undă. Se obține o dependență liniară a absorbției optice în funcție de concentrația de mercur (II) în domeniul 1–12 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$ (la utilizarea cuvelor de 0,5 m). Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea de 35.100 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Concen-

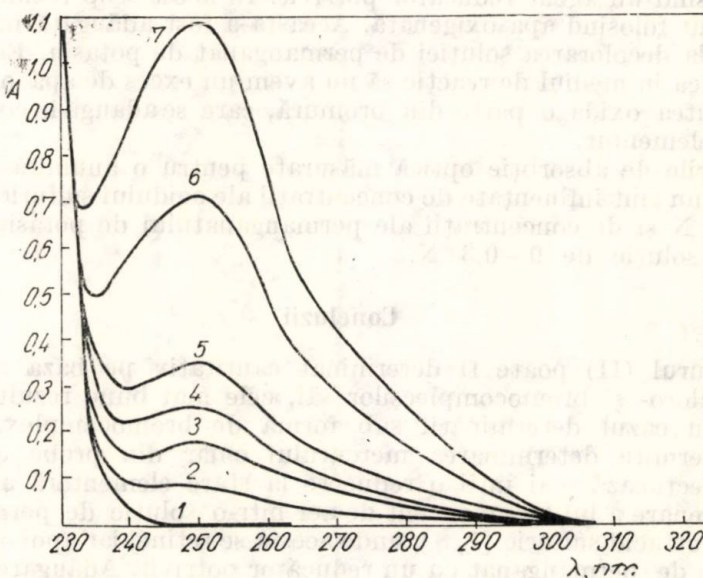


Fig. 2 Spectrele de absorbție optică ale unor soluții 0,8 M bromură de potasiu ce conțin următoarele cantități de mercur (II) : 1) 0, 2) 1, 3) 2, 4) 3, 5) 4, 6) 8, 7) 12 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$; cuve 0,5 cm.

ția de bromură care trece practic cantitativ ionul de mercur (II) la tetrabromocomplexul său este de 0,8 M.

Considerăm că rezultatele cele mai bune se obțin în cazul utilizării bromurii la determinarea spectrofotometrică a mercurului și aceasta din următoarele motive :

- este necesar un exces mai mic de reactiv.
- coeficientul molar de absorbție optică este mai mare.
- absorbția optică a probei martor (ce nu conține mercur) este practic neglijabilă.

Influența diferiților ioni asupra determinării mercurului sub formă de tetrabromocomplex.

Considerăm că un ion nu interferează când la raportul ion/Hg(II) maxim admis produce o eroare în evaluarea concentrației de mercur mai mică de 3 %. Cationii s-au utilizat sub formă de sulfati sau cloruri (în cazul Ca(II) și Pb(II)), iar anionii sub formă de săruri ale lor cu metalele alcaline. Mercurul (II) poate fi determinat până la următoarele raporturi ion/Hg(II) maxim admise: Mn(II) 1000, Cl⁻ 500, SO₄²⁻ 7000, Ni(II) 25, Co(II) 50, Cd(II) 50, Zn(II) 50, Ca(II) 50, PO₄³⁻ 20, Cu(II) 12, Fe(III) 0,5 și Pb(II) 0,5. Ionii de Mn(II) și SO₄²⁻ nu interferează chiar în cantități foarte mari. Aceasta face posibilă aplicarea metodei de analiză la determinarea mercurului după reținerea vaporilor săi într-o soluție de permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric. Deoarece ionul de permanganat prin caracterul său puternic oxidat descompune ionul de bromură la brom elementar care absoarbe și el în regiunea de absorbție optică a tetrabromocomplexului de mercur, a fost necesar ca mai întâi să descompunem excesul de permanganat folosind un agent reducător potrivit. În acest scop rezultate bune s-au obținut folosind apa oxigenată. Aceasta a fost adăugată în porțiuni mici până la decolorarea soluției de permanganat de potasiu. Este foarte important ca în mediul de reacție să nu avem un exces de apă oxigenată, care ar putea oxida o parte din bromură, care se adaugă în continuare, la brom elementar.

Valorile de absorbție optică măsurate pentru o anumită cantitate de mercur nu sînt influențate de concentrații ale acidului sulfuric cuprinse între 0—1 N și de concentrații ale permanganatului de potasiu prezent inițial în soluție de 0—0,3 N.

Concluzii

Mercurul (II) poate fi determinat cantitativ pe baza absorbției în UV a cloro- și bromocomplexilor săi, cele mai bune rezultate obținându-se în cazul determinării sub formă de bromocomplex. Metoda propusă permite determinarea mercurului chiar din probe complexe, dacă se efectuează mai întâi o reducere la stare elementară a acestuia [7], o antrenare a lui cu un curent de aer într-o soluție de permanganat de potasiu cu acid sulfuric [7, 8], unde acesta se reține, iar apoi o reducere a excesului de permanganat cu un reducător potrivit. Adăugarea în continuare a soluției de bromură alcalină trece cantitativ mercurul la tetrabromocomplex, a cărui absorbție optică ne va permite determinarea conținutului de mercur a probei.

BIBLIOGRAFIE

1. Pappas, A. J., Powell, H. B., *Analyt. Chem.*, **39** (1967), p. 579.
2. Hidehiro Goto, Shigero Ikeda, *Nippon Kagaku Zasshi*, **77**, (1956) p. 79; *Chem. Abstr.* **51** (1957) 14469c.
3. Brumblay, R. U., *Analyt. Chem.*, **24** (1952) p. 905.
4. „Stability Constants of Metal-ion Complexes” compiled by Sillén, L. G., Martell, A. E., Special Publication No. 17, London, The Chemical Society, 1964.
5. Schwarzenbach, M., Schellenberg, H., *Helv. Chim. Acta*, **48**, (1965), p. 28.
6. Brookes, H. E., Solomon, L. E., *Analyst*, **84**, (1959), p. 622.
7. Drew, R. C., King, E., *idem*, **82** (1957) p. 461.
8. Vignoli, L., *Chimie Analitique*, **45** (1963), p. 53.

Mercury determination based on UV absorption of his cloro- and bromocomplexes

At concentrations of minimum 2 M in Cl^- ions and 0.8 M in Br^- ions, the whole quantity of mercury is practically in solution as, respectively, HgCl_4^{2-} , and HgBr_4^{2-} complex ions. The absorption maximum is at 230 nm for HgCl_4^{2-} and at 250 nm for HgBr_4^{2-} , the molar absorption coefficients being $27400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $35100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectively. The best results with the mercury determination in complex samples has been put forward: the mercury is to be reduced to the elemental state, then driven out as vapor by an air stream and eventually caught into a solution of H_2SO_4 — acidulated potassium permanganate. After decomposing the excess of permanganate with a suitable reducing agent, mercury can be fairly well determined as its tetrabromocomplex. The Mn(II) and SO_4^{2-} ions do not interfere even if in large quantities. However, the Fe(III) and Pb(II) ions do interfere in the proposed method of mercury determination.

BIBLIOGRAPHY

1. Iupina, A. I., Kozlov, W. B., *Analyt. Chem.* 39 (1967), p. 678.
2. Iupina, A. I., Kozlov, W. B., *Vysok. Angen. Khim.* 17 (1966), p. 78; *Chem. Abstr.* 51 (1967) 14486c.
3. Iupina, A. I., Kozlov, W. B., *Analyt. Chem.* 34 (1962), p. 909.
4. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, compiled by Stille, L. O., Interscience, Special Publication No. 17, London, The Chemical Society, 1961.
5. Scheraga, H. A., *Anal. Chem.* 36 (1964), p. 28.
6. Iupina, A. I., Kozlov, W. B., *Analyt. Chem.* 34 (1962), p. 922.
7. Iupina, A. I., Kozlov, W. B., *Chem. Abstr.* 51 (1967) 14486c.
8. Iupina, A. I., Kozlov, W. B., *Chem. Abstr.* 51 (1967) 14486c.

Mercury determination based on UV absorption of its chloro- and bromocomplexes

At concentrations of minimum 2×10^{-5} M in Cl^- ions and 0.5×10^{-5} M in Br^- ions, the whole quantity of mercury is practically in solutions respectively HgCl_2^{2-} and HgBr_2^{2-} complex ions. The absorption maximum is at 230 nm for HgCl_2^{2-} and at 250 nm for HgBr_2^{2-} . The molar absorption coefficients being $27,000 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $37,000 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectively. The best results with the mercury determination in complex samples has been put forward. The mercury is to be reduced to the elemental state, then driven out as vapor by an air stream and eventually caught into a solution of H_2SO_4 - acidulated potassium permanganate. After decomposing the excess of permanganate with a suitable reducing agent, mercury can be fairly well determined as its tetraiodomercurate. The Mn^{2+} and SO_4^{2-} ions do not interfere even in large quantities. However, the Fe^{3+} and Fe^{2+} ions do interfere in the proposed method of mercury determination.

C.Z. : 543.41 : 546.822

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A TITANULUI DIN DIFERITE PRODUSE

D. CRUCERU, LUMINIȚA VASILESCU*

Pentru determinarea spectrofotometrică a titanului din diferite produse (minerale, fonte, cenușe, oțeluri) s-a utilizat apă oxigenată și acid ascorbic. În cazul produselor al căror conținut în titan este foarte slab se recomandă separarea și concentrarea prealabilă a titanului fie prin coprecipitare, fie prin schimbători de ioni.

Printre metodele spectrofotometrice mai importante și cu largi aplicații la determinarea titanului amintim pe cele care folosesc ca reactivi apă oxigenată (1,2), acidul cromotrop (3,4), acidul ascorbic (5,6), diantipirilmelanul (7,8), acidul salicilic și sulfosalicilic (9,10) și alții.

În prezenta lucrare s-au folosit pentru determinarea spectrofotometrică a titanului din minereuri cenuși rezultate de la termocentrale, fonte și oțeluri, apa oxigenată, acidul ascorbic și diantipirilmelanul. Cu toate că acești reactivi sînt mult folosiți la determinarea titanului, există în literatura de specialitate o serie de date neconcordante, în special în cazul determinării cantităților mici de titan în prezența fierului, cromului, manganului, vanadiului etc. Din acest motiv s-au efectuat, unde a fost cazul, și unele studii sumare pentru a se stabili condițiile optime de lucru pentru determinarea titanului din oțeluri, fonte, cenuși și minereuri.

1. Soluții și aparatura utilizată

- soluție 30 % H_2O_2
- soluție 5 % acid ascorbic
- soluție 3 % în HCl 1 M de diantipirilmelan
- soluție 9,5 % H_2SO_4
- soluție 89 % H_3PO_4
- soluție 2 M de acetat de sodiu
- soluție 1 M HCl
- soluții etalon de titan :

$2,5 \cdot 10^{-2} M$ în H_2SO_4 9,5 % ($T = 1229 \mu g \text{ Ti/cm}^3$)

$2,5 \cdot 10^{-3} M$ în H_2SO_4 9,5 % ($T = 122,9 \mu g \text{ Ti/cm}^3$)

- Spectrofotometru VSU — 2 și spectrofotometru Spek (C. Zeiss)

Manuscris predat redacției la data de 8 februarie 1979

* Șef lucrări dr. Catedra Chimie analitică ; Chimist, Săvinești

Soluția de titan $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ s-a obținut prin topirea a 0,99875 g TiO_2 cu 8 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Topitura a fost luată cu H_2SO_4 9,5 % și adusă la balon cotat de 500 cm^3 . Titrul soluției s-a determinat gravimetric prin precipitare cu amoniac și calcinare la TiO_2 .

2. Dizolvarea produselor care conțin titan

Pentru a cunoaște componentele conținute, probele au fost analizate, la început, spectrografic. Rezultatele calitative obținute sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

Rezultatele obținute la determinarea titanului din diferite produse cu apă oxigenată și cu acid ascorbic

Denumirea produsului	Volumul soluției folosit la determinare cm^3	Titan găsit %		Elementele componente determinate prin analiză spectrală
		cu H_2O_2	cu acid ascorbic	
Minereu	0,5—1	23,85	24,10 (fără separare)	Si, Fe, Ti, V, Cr, Zr, Ca, Mg, Al, Mn
	2—4	—	23,54 (cu separare)	
	0,5—1	23,73	24,20 (fără separare)	
	2—4	—	23,30 (cu separare)	
Cenușă I	20	0,74	0,78 (fără separare)	Si, Fe, Mg, Al, Cu, Ti Ca, urme de Cr, V.
	40	—	0,76 (cu separare)	
	20	0,74	0,77 (fără separare)	
	40	—	0,75 (cu separare)	
Oțel	100	0,078*	0,079 (cu separare)	Si, Fe, Mn, Ti, W, S, P, C
	100	0,080*	0,078 „	
Fontă	100	0,035*	0,036 „	Si, Fe, Mn, Ti, Ni, Cu, P, S, C.
	100	0,034*	0,035 „	

* Coprecipitarea s-a făcut în prezența de cca 100 cm^3 EDTA 0,1M, 20 cm^3 sol. MgSO_4 5 % și neutralizare cu sol. de amoniac 10 % pînă la $\text{pH} = 7-8$. După circa 24 ore se filtrează precipitatul se dizolvă în H_2SO_4 9,5 %. Filtrul se prinde în balon cotat de 50 ml în care se determină Ti în condițiile indicate.

— Dizolvarea minereurilor (concentrate)

În creuzete de platină s-au luat 1,0770 g și 1,0940 g probă. Acestea s-au tratat cu cîteva picături de acid sulfuric concentrat și 10—15 cm^3 HF și s-au încălzit pe baie de nisip pînă aproape de uscare. S-au reluat cu încă 5 cm^3 HF și s-au evaporat pînă la apariția valorilor de SO_3 . Reziduurile au fost topite cu 8 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ iar topiturile reluate cu H_2SO_4 9,5 % și aduse la baloane cotate de 500 cm^3 .

— Dizolvarea cenușilor de la termocentrale

Dizolvarea s-a efectuat asemănător ca în cazul minereurilor. Probele sînt de la două termocentrale diferite și au fost de : 0,5423 g, 0,4934 g și respectiv de 0,6138 g, 0,5085 g. S-au adus, în final, la volum de 250 cm^3 cu H_2SO_4 9,5 %.

— Dizolvarea oțelurilor

În pahare Berzelius s-au luat două probe de oțel de 0,8090 g și de 0,8805 g. S-au tratat cu 15–20 cm³ acid sulfuric 20% și cu câteva picături de acid azotic concentrat. Probele s-au evaporat la uscare iar reziduurile obținute au fost reluate, la cald, cu H₂SO₄ 9,5%. S-au filtrat iar partea insolubilă s-a topit cu 3–4 g K₂S₂O. Topiturile au fost reluate, la cald, cu H₂SO₄ 9,5% și filtrate în aceleași baloane cotate de 250 cm³. Reziduurile finale s-au calcinat, reprezentând 1,85% și respectiv 1,97% SiO₂ + WO₃.

— Dizolvarea fontelor

Probele de fontă (2–3 g) s-au tratat, în pahare Berzelius, cu 30 cm³ HCl 1:1 și cu 30 cm³ HNO₃ 1:1. Se evaporă, pe baie de nisip, până la uscare iar reziduurile sînt reluate cu H₂SO₄ 9,5% și se filtrează. Reziduurile se topesc cu piro-sulfat și se reiau cu H₂SO₄ 9,5%, se filtrează în aceleași baloane cotate de 200 cm³.

Deoarece probele de fontă conțin cantități mici de titan s-a efectuat o concentrare a titanului prin schimb ionic sau prin coprecipitare în mediu neutru sau slab amoniacal în prezența complexonului III cu sulfat de magneziu.

3. Determinarea titanului

Din efectuarea spectrelor de absorbție ale compușilor de Ti(IV) cu apă oxigenată, acid ascorbic și diantipirilmelan s-au găsit absorbțiile maxime la următoarele lungimi de undă: 400 nm, 360 nm și respectiv 390 nm.

Deoarece vanadiul este prezentat în unele probe analizate s-a efectuat și spectrul de absorbție al compusului său cu apă oxigenată. Maximul de absorbție este situat la 460 nm. (fig. 1)

În figura 2 este prezentată influența acidității asupra compușilor: Ti(IV) — H₂O₂ și V(v) — H₂O₂, obținută prin adăugarea în baloane cotate de 50 cm³ a 1 cm³ soluție de titan 2,5 · 10⁻² M, 2 cm³ H₂O₂ 30%,

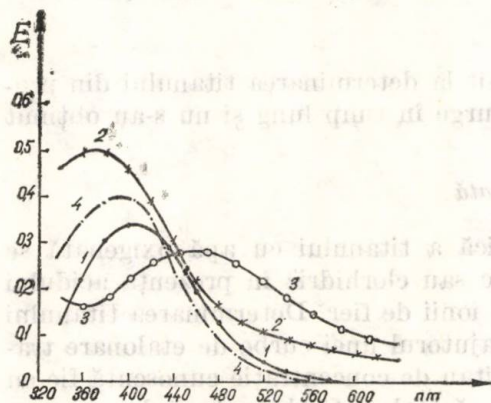


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale complexelor
1. Ti—H₂O₂. 2. Ti—acid ascorbic 3. V—
— H₂O₂ 4. Ti—diantipirilmelan

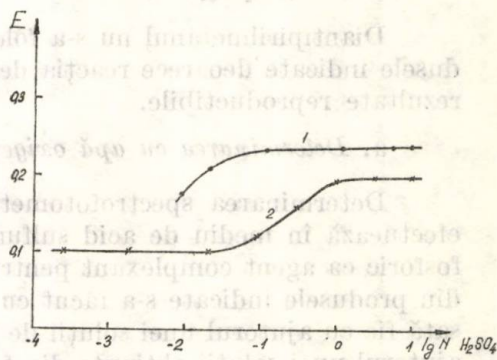


Fig. 2. Influența concentrației de H₂SO₄
1. Compus Ti — H₂O₂ 2. Compus V — H₂O₂

2 cm³ H₃PO₄ 89% și cantități diferite de H₂SO₄ și asemănător pentru 4 cm³ soluție 10⁻² M vanadiu(V). Absorbția s-a măsurat pe un aparat Spekol la 400 nm și respectiv 460 nm. Din figurile 1 și 2 rezultă că se poate determina spectrofotometric titanul cu H₂O₂ în prezența cantităților mici de vanadiu la pH = 1,5 și la 400 nm, când complexul vanadiu - H₂O₂ absoarbe relativ puțin.

Produsele analizate conțin cantități mari de fier. Acesta se complexează de obicei cu anionii fluorhidric, oxalic, tartric sau fosforic. Maximele de absorbție ale complexelor ternari Ti(IV) - H₂O₂ - agent complexant variază, ca poziție și intensitate, în funcție de pH-ul soluției, natura și concentrația agentului complexant adăugat (11). În figura 3 este reprezentată influența acidului fosforic asupra compusului Ti(IV) - H₂O₂. Se observă că la început acidul fosforic micșorează densitatea optică a compusului. În figura 4 este prezentată influența concentrației reactivilor.

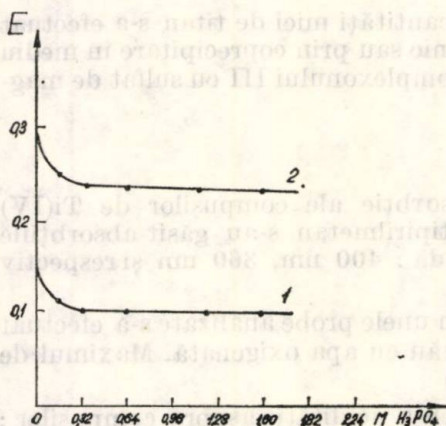


Fig. 3. Influența acidului fosforic asupra compusului: Ti-H₂O₂. 1. [Ti] = 2,5 · 10⁻⁴ M; [H₂SO₄] = 10⁻² M. 2. [Ti] = 5 · 10⁻⁴ M; H₂SO₄] = 6,2 · 10⁻² M.

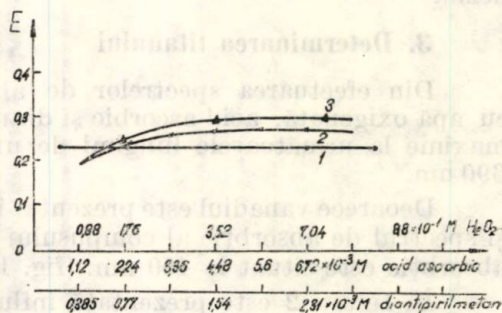


Fig. 4. Influența reactivului. 1. Ti - H₂O₂. 2. Ti - acid ascorbic. 3. Ti - diantipirilmelan.

Diantipirilmelanul nu s-a folosit la determinarea titanului din produsele indicate deoarece reacția decurge în timp lung și nu s-au obținut rezultate reproductibile.

a. Determinarea cu apă oxigenată

Determinarea spectrofotometrică a titanului cu apă oxigenată se efectuează în mediu de acid sulfuric sau clorhidric în prezența acidului fosforic ca agent complexant pentru ionii de fier. Determinarea titanului din produsele indicate s-a făcut cu ajutorul unei curbe de etalonare trasată fie cu ajutorul unei soluții de titan de concentrație cunoscută fie cu ajutorul unei soluții obținute din fontă etalon. Curbele de etalonare s-au obținut astfel: în boloane cotate de 50 cm³ s-au adăugat cantități cunoscute de soluție de titan cu titrul cunoscut sau din soluția de fontă etalon,

2 cm³ H₃PO₄ 89 % și 1 cm³ H₂O₂ 30 %. Baloanele cotate au fost aduse la semn cu soluție de acid sulfuric 9,5 %. Extincțiile au fost măsurate la 400 nm pe un aparat Spekol. Curbele de etalonare sînt reprezentate în figura 5.

Determinarea titanului cu H₂O₂ din minereuri și cenuși s-a făcut asemănător obținerii curbelor de etalonare. În cazul fontelor și oțelurilor s-a efectuat o concentrare prealabilă prin coprecipitarea titanului. Proba martor poate fi apa distilată sau cel mai bine un amestec format din soluția de analizat și acid fosforic. O parte din rezultatele obținute sînt date în tabelul 1.

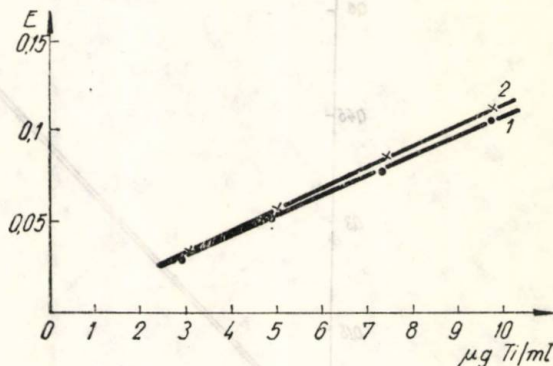


Fig. 5. Curba de etalonare (titan — apă oxigenată)
1. Ti—H₂O₂ (din soluție etalon de titan) 2. Ti—H₂O (din fontă etalon)

b. Determinarea titanului cu acid ascorbic

Determinarea titanului se poate face direct sau după concentrarea și separarea lui de elementele însoțitoare pe anioniți. La determinarea directă a titanului curba de etalonare se obține prin adăugarea în baloane cotate de 50 cm³ a unor cantități cunoscute de soluție etalon de titan, a 10 — 15 cm³ soluție acid ascorbic 5 % și 20 — 25 cm³ soluție acetat de sodiu 2 M și apă distilată pînă la semn. Extincțiile sînt măsurate după 5 minute la 410 nm. pH-ul optim de formare a complexului de titan cu acid ascorbic este de 4 — 5.

Determinarea titanului după separare s-a realizat pe schimbătorul anionic Amberlite IRA—400. Curba de etalonare s-a obținut prin trecerea de cantități cunoscute din soluția etalon prin coloana de schimbători în următoarele condiții: prin coloană s-a trecut la început un amestec format din 10 cm³ acid ascorbic 5 % și 20 cm³ acetat de sodiu cu o viteză de 3—4 cm³/minut apoi soluțiile de titan tratate cu 10—15 cm³ acid ascorbic 5 % și 20 — 25 cm³ acetat de sodiu. Coloana se spală în continuare cu un amestec format din 15 cm³ acid ascorbic și 30 cm³ acetat de sodiu. Eluarea titanului de pe coloană se face cu 50 cm³ acid clorhidric 1 M și lichidul este reținut în baloane cotate de 100 cm³. Se adaugă apoi 10 cm³ acid ascorbic și 25 cm³ acetat de sodiu. Se aduce la semn cu apă distilată și după 5 minute se măsoară extincțiile la 410 nm față de apă. Curbele de etalonare sînt prezentate în figura 6.

Determinarea directă sau după separare a titanului din produsele indicate s-a făcut asemănător obținerii curbelor de etalonare iar rezultatele obținute sînt date în tabelul 1. În cazul cenușilor fontelor și oțelurilor, din cauza volumelor mari de soluții luate în analiză, se va adăuga acetat în cantitate mai mare, pînă se aduce soluția la un pH de 4—5.

Rezultatele obținute la determinarea directă a titanului cu acid ascorbic sînt asemănătoare cu cele obținute la determinarea titanului după separarea lui de alte elemente. Folosirea schimbătorilor de ioni este indi-

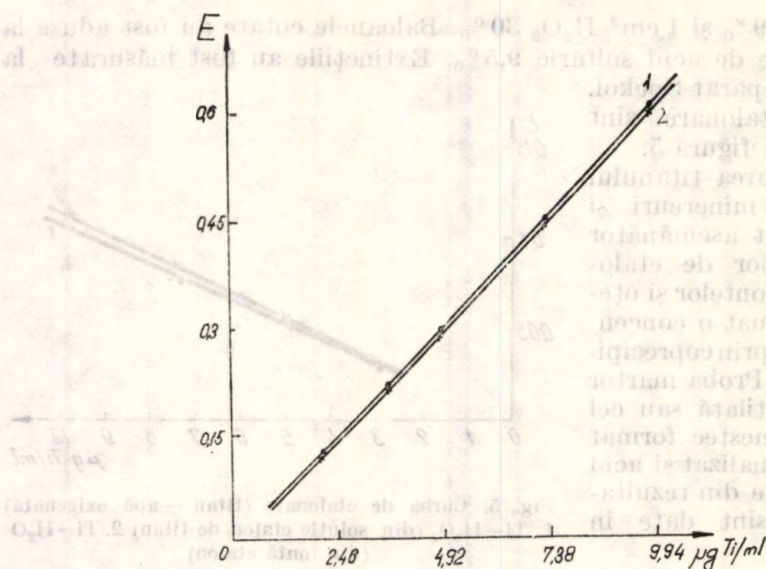


Fig. 6. Curbă de etalonare (titan — acid ascorbic)
1. Determinare directă a titanului. 2. Determinare după
separare și concentrare pe schimbător.

cată în special atunci când probele de analizat conțin cantități foarte mici de titan. În felul acesta se elimină, pe de o parte, interferențele unor ioni iar pe de altă parte se obține o concentrare a titanului prin eluarea sa de pe coloană cu volume mici de eluat.

Concluzii

Din cele prezentate rezultă că titanul se poate determina cu apă oxigenată și cu acid ascorbic din minereuri, cenuși, fonte și oțeluri în limite foarte largi de concentrații (0,035 — 24 %), fie direct, fie după o concentrare și separare prealabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. Chindler, N., Bența, M., Analiza rapidă a fontelor și oțelurilor Ed. tehnică, București, 1968
2. Vasiliev, V. P., Vorobiev, P. N., Zh. Anal. Khim. **22**, 1967, p. 718.
3. Sommer, L., Z. anal. Chem. **163**, 1963, p. 412.
4. Brand, W., Preiser, A. E., Anla. Chem., **25**, 1963, p. 576.
5. Sommer, L., Coll, Czech. Chem. Commun., **28**, 1963, p. 449.
6. Korkisch, J., Farag, A., Microchim. Acta., 1968, p. 659.
7. Elsie, M., Dondaldson, E., Talanta **16**, 1969, p. 1505.
8. Ganogo, L. I., Kovalev, L. V., Zh. Anal. Khim. **25**, 1970, p. 1517.
9. Qureschi, M., Rowat, J., Khan, F., Anal. Chim. Acta **41**, 1968, p. 164.
10. Pătroescu, C., Cruceru, D., Analiza aliajelor, Central de multiplicare al IPB, 1977
11. Piatnitski, I. V., Do Van-Chung, Zh. Anal. Khim. **25**, 1970, p. 103

La détermination spectrophotométrique du Ti(IV) dans les différents produits

Pour la détermination spectrophotométrique du titane dans les différents produits (minerais, fontes, cendres, aciers) on a utilisé de l'eau oxygénée et de l'acide ascorbique. Dans les cas des produits où le contenu en titane est trop faible on recommande la séparation et la concentration préalable du titane, soit par la co-précipitation, soit par l'échangeur d'ions.

PARTICULARITĂȚILE DISTRIBUȚIEI COMPOZIȚIEI COPOLIMERILOR MULTICOMPONENTI

MARGARETA TOMESCU, LUCIA CIOHODARU, FLORICA CREȚU *

Se studiază particularitățile comune ale distribuției compoziționale pentru copolimerii formați din 2, 3, 4 și 6 componente, folosind datele existente în literatură, referitoare la dependența de conversie a compoziției instantanee. Aceste date au fost adăugate celor pe care le-am obținut prin derivarea grafică a curbelor care descriu dependențe de conversie a compoziției instantanee a copolimerilor.

Modificarea dirijată a proprietăților copolimerilor ridică problema interpretării corecte a interdependenței care există între proprietăți și neomogenitatea chimică. Această interpretare presupune stabilirea particularităților distribuției compoziției chimice proprii fracțiunilor constitutive ale copolimerilor.

Distribuția compoziției copolimerilor a fost studiată în special pentru copolimerii binari. S-a studiat funcția analitică de distribuție [1] și s-au examinat curbele de distribuție calculate prin integrarea directă [2] a ecuațiilor diferențiale de compoziție sau prin metoda simulării Monte Carlo [3, 4].

Datorită dificultăților experimentale și de calcul care cresc cu numărul componentelor din sistem, caracteristicile distribuției compoziției chimice a copolimerilor multicomponenti au fost puțin studiate [5—11].

Această notă studiază particularitățile comune distribuției compoziționale a copolimerilor multicomponenti în comparație cu copolimerii binari. La elaborarea acestui studiu s-au folosit datele din literatura de specialitate [1—21] referitoare la variația compoziției instantanee a copolimerilor cu conversia.

Deoarece în majoritatea publicațiilor nu există date privind curbele diferențiale de distribuție pentru copolimerii binari și multicomponenti, acestea au fost determinate prin derivarea grafică a curbelor care descriu dependența de conversie a compoziției instantanee a copolimerilor.

Distribuția compoziției chimice la copolimerii binari.

Compoziția instantanee a copolimerilor depinde de constantele de copolimerizare și de compoziția amestecului de alimentare.

Exceptând copolimerii azeotropi și echimoleculari alternanți, compoziția instantanee a copolimerilor variază în funcție de conversie. În consecință, majoritatea copolimerilor binari și multicompenți se caracterizează prin eterogenitatea compoziției chimice.

Pentru copolimerii binari este suficientă determinarea distribuției după compoziția chimică a unei singure componente, cealaltă rezultând în mod nemijlocit.

Curbele din fig. 1—4 descriu dependența de conversie a compoziției instantanee a copolimerilor glicidil metacrilat (GM)—metacrilat de metil

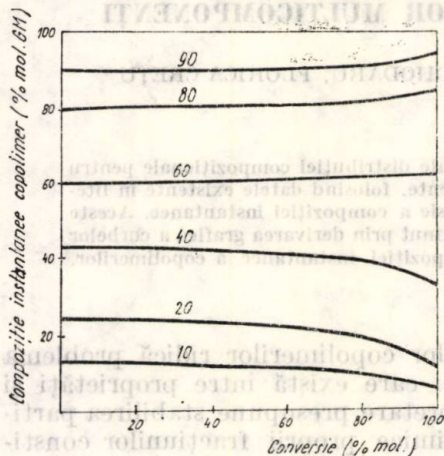


Fig. 1a.

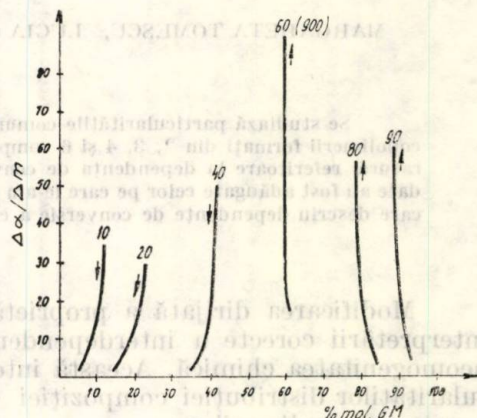


Fig. 1b.

Fig. 1. a. Curbele de variație a compoziției instantanee a copolimerului glicidil-metacrilat (GM)—metacrilat de metil (MM) în funcție de conversie pentru diferite % molare GM în amestecul de alimentare [16] (indicate pe curbă). b. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului ca funcție de conversie, în sistemul GM—MM.

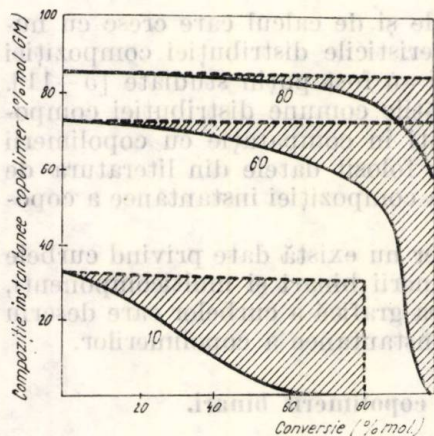


Fig. 2a.

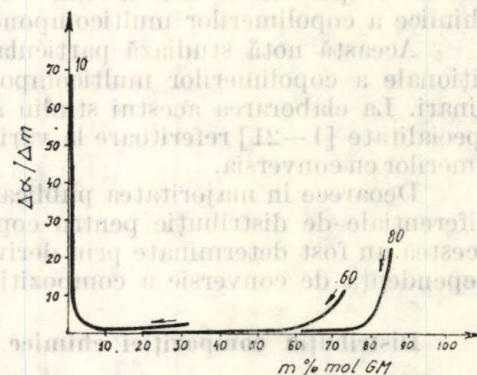


Fig. 2b.

Fig. 2. a. Curbele de variație a compoziției instantanee a copolimerului glicidil metacrilat (GM)—acrilonitril (AN) în funcție de conversie pentru diferite % molare GM în amestecul de alimentare [16] b. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului ca funcție de conversie în sistemul GM—AN.

(MM); glicidil metacrilat-acrilonitril(AN) [16]; metacrilat de metil-acrilat de etil(AE) [14] și stiren (S)-acrilat de metil(AM) [2].

Din examinarea acestor curbe și compararea lor cu date similare de compoziție pentru copolimerii binari, prezentați în referințele bibliografice [1, 2, 4, 7, 12—18] se reliefează următoarele caracteristici comune:

1. Curbele de compoziție instantanee intersectează axa conversiei înainte de conversia totală în toate sistemele în care se formează amestec de copolimer și homopolimer. De exemplu, curbele de variație a compoziției instantanee a copolimerilor formați din GM—AN la 10,20 și, respectiv, 40% mol. GM în amestecul de alimentare întretaie abscisa. Deci, compușii macromoleculari cumulați la conversia totală a monomerilor se prezintă sub forma unui amestec binar format din copolimer și din 20,15 și, respectiv, 8% poliacrilonitril. La un conținut mai mare de 60% mol. GM în amestecul de alimentare se formează până la conversia finală copolimer binar (fig. 2 a).

2. Polidispersia compoziției chimice a copolimerilor binari se poate aprecia din forma curbei de distribuție. Din mărimea suprafeței cuprinse între curbă și dreapta punctată care, ipotetic, corespunde condiției de azeotropie aplicată substratului dat, se poate aprecia devierea compoziției de la omogenitatea perfectă (fig. 2 a). Această mărime poate fi corelată cu parametrul de eterogenitate introdus de Seiner [19].

3. Schimbările de pantă din curbele de distribuție pot fi apreciate cu precizie prin derivarea curbei. Curba diferențiată prezintă un minim care corespunde punctului de inflexiune de pe curba inițială. Minimul impune curbei diferențiate forma de U.

4. Pentru copolimerii binari curbele diferențiate de distribuție au forma de U sau J. Curbele în formă de J puțin boltite caracterizează copolimerii binari cu polidispersii înguste. Pe măsură ce polidispersia compoziției crește, gradul de boltire a curbei în J crește (fig. 1 b—3 b). Curbele în formă de U caracterizează amestecurile de copolimer și homopolimer (fig. 2 b—4 b) și copolimerii cu polidispersie compozițională foarte largă (fig. 3 b). Pe măsură ce gradul de eterogenitate al copolimerului crește, simetria curbei în formă de U crește (fig. 3 b, 4 b).

Distribuția compoziției chimice la copolimeri multicompenți.

Curbele din fig. 5—8 descriu dependența de conversie a compoziției copolimerilor formați instantaneu în sistemele: stiren-clorură de viniliden (CV)-dietil fumarat (DF) [9]; acrilonitril-acrilat de butil (AB)-clorură de viniliden-stiren [10]; acrilonitril-acid metacrilic(AM)-clorură de viniliden-stiren [11] și stiren-acid acrilic (AA)-metacrilat de metil-acrilonitril-acrilat de etil-clorură de viniliden [8].

Din studierea curbelor de distribuție ale celor 18 copolimeri constituiți din 3,4 și 6 componente prezentate în referințele de literatură [8—11, 20, 21] dintre care o parte au fost prezentate în figurile 5—8 rezultă următoarele trăsături caracteristice comune distribuției compoziției copolimerilor multicompenți:

1. S-a constatat că în majoritatea cazurilor compusul macromolecular cumulat la sfârșitul procesului de copolimerizare se prezintă sub formă de amestec de copolimeri multicompenți și binari [8—11,20,21] sau a

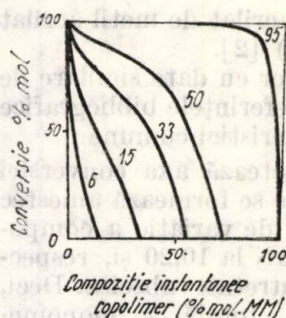


Fig. 3a.

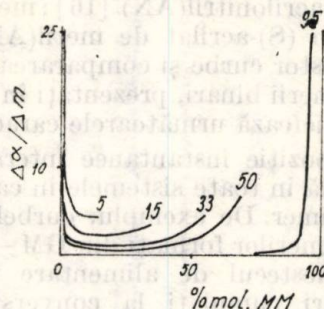


Fig. 3b.

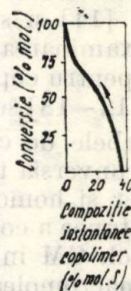


Fig. 4a.

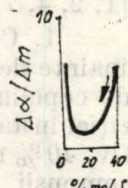


Fig. 4b.

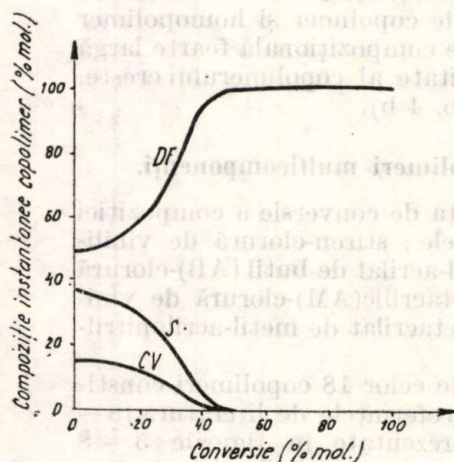


Fig. 5a.

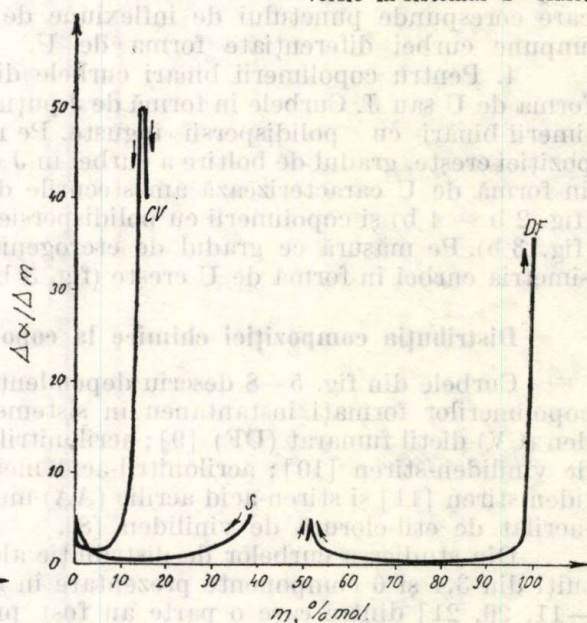


Fig. 5b.

Fig. 5. a. Curbele de variație a compoziției instantanee a copolimerului stiren (clorură de viniliden (CV)-dietil fumarat (DF) în funcție de conversie, pentru compoziția în % molare a amestecului de alimentare : S : CV : DF = 10,5 : 4,3 : 85,2 [9]. b. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului ca funcție de conversie în sistemul S-CV-DF.

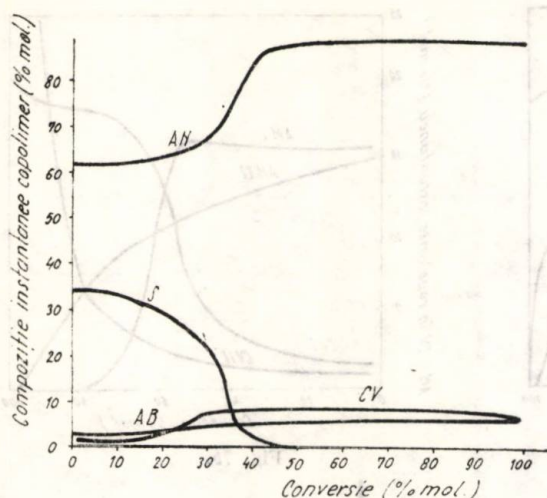


Fig. 6a.

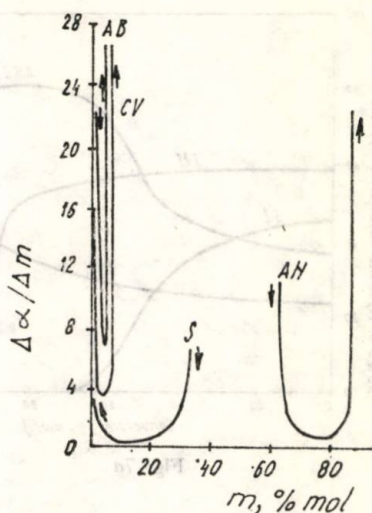


Fig. 6b.

Fig. 6. a. Curbele de variație a compoziției instantanee a copolimerului acrilonitril(AN)-acrilat de butil(AB)-clorură de viniliden(CV)-stiren(S) în funcție de conversie pentru compoziția în % molară a amestecului de alimentare: AN:AB:CV:S=80:5:5:10 [10]. b. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului ca funcție de conversie în sistemul AN-AB-CV-S [10].

unui amestec de copolimeri și homopolimeri [8]. Curbele de variație a concentrației instantanee pentru monomerii activi întretaie axa conversiei înainte de conversia finală.

Numărul și compoziția chimică a componentelor din amestecul de compuși macromoleculari cumulați la sfârșitul reacției depinde de reactivitățile monomerilor și de compoziția amestecului de alimentare. De exemplu, curbele de variație a concentrației instantanee pentru comonomerii activi S și AM în copolimerii formați în sistemul AN-AM-S-CV (Fig. 7) întretaie axa conversiei înainte de conversia totală pentru amestecul de alimentare I și la conversia totală în cazul amestecului de alimentare II. Pentru amestecul de alimentare I compusul macromolecular cumulat la sfârșitul reacției se prezintă sub formă de amestec de copolimer cuaternar, copolimer ternar AN-AM-CV și de copolimer binar AN-CV, caracterizați prin grade de polidispersie compozițională diferite. În cazul amestecului de alimentare II se formează numai copolimer cuaternar polidispers din punct de vedere al compoziției chimice.

O situație specială o reflectă curbele din fig. 6 ale copolimerului format la următoarea compoziție, în % molar, ale amestecului de alimentare AN:AB:CV:S = 80:5:5:10. Compusul format la conversie totală este alcătuit din copolimer cuaternar, eterogen chimic și din copolimer ternar AN-AB-CV cu o distribuție omogenă din punct de vedere a compoziției chimice.

Compusul macromolecular format în sistemul S-CV-DF [9] la conversie totală se prezintă sub formă de amestec de copolimer ternar, de copolimer binar S-DF și de homopolimer DF (fig. 5)

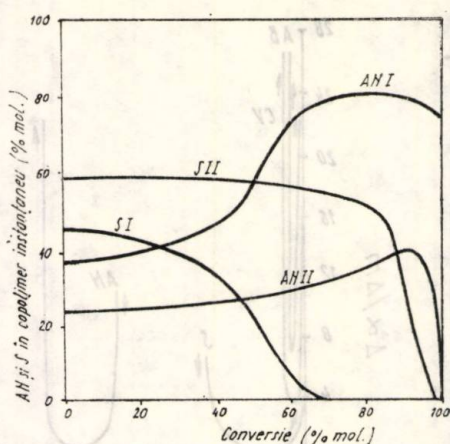


Fig. 7a

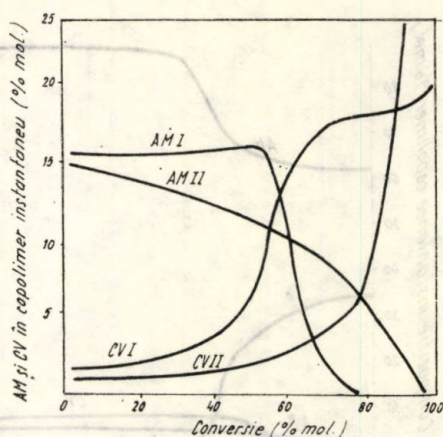


Fig. 7b.

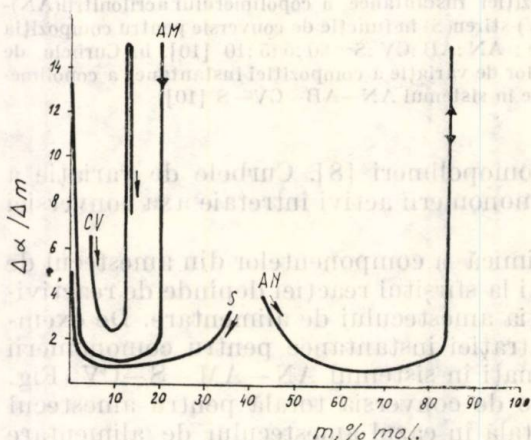


Fig. 7c.

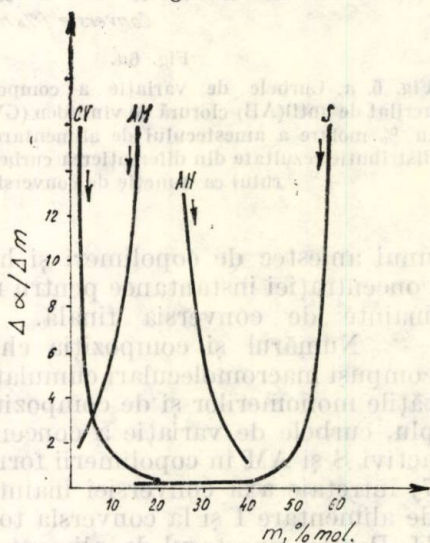


Fig. 7d.

Fig. 7. a. Curbele de variație a concentrației instantanee de AN și S în copolimerul acrilonitril (AN)-acid metacrilic (AM)-clorură de viniliden(CV)-stiren(S) în funcție de conversie pentru compoziția în % molar ea amestecului de alimentare I : AN :AM :CV :S=60 :10 :10 :20 și II : AN :AM :CV :S=20 :10 :10 :60. [11] b. Curbele de variație a concentrației instantanee de AM și CV în copolimerul AN-AM-CV-S în funcție de conversie pentru compoziție în % molare a amestecului de alimentare I și II [11] c. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului funcție de conversie în sistemul I AN-AM-CV-S. [11] d. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului funcție de conversie în sistemul II AN-AM-CV-S [11].

2. Pentru caracterizarea distribuției copolimerilor multicomponenți este necesar să se stabilească distribuția după compoziție pentru fiecare comonomer din sistem. Fiecare din curbe însumează distribuțiile componente respective în copolimerii constituenți ai amestecului format în procesul copolimerizării. Aceasta explică forma complexă a curbelor de distribuție ale copolimerilor multicomponenți în comparație cu cele ale copo-

limerilor binari. Complexitatea formei curbelor de distribuție crește cu numărul componentelor din sistem. De exemplu, aceasta explică prezența unor maxime semnalate pe unele curbe de variație a compoziției instantanee [8–11,21], precum și caracterul multimodal al curbelor diferențiate (fig. 7,8).

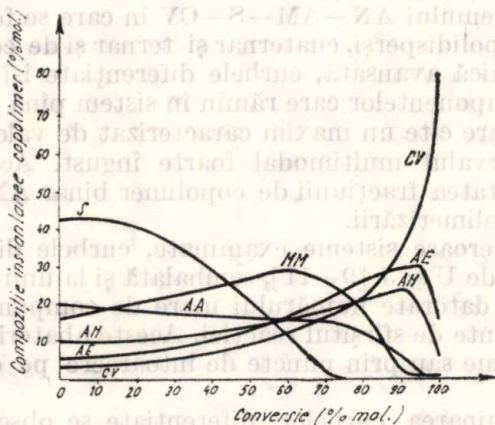


Fig. 8a.

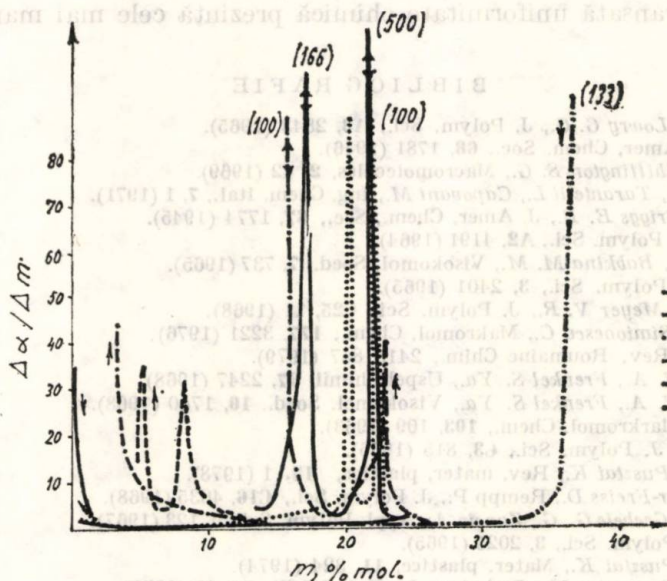


Fig. 8b.

Fig. 8. a. Curbele de variație a compoziției instantanee a copolimerului stiren (S)-acid acrilic(AA)-metacrilat de metil(MM)-acrilonitril(AN)-acrilat de etil(AE)-clorură de viniliden (CV) în funcția de conversie pentru compoziția în % molare a amestecului de alimentare : S :AA :MM :AN :AE :CV=20 :15 :20 :15 :15 :15 [8] b. Curbele de distribuție rezultate din diferențierea curbelor de variație a compoziției instantanee a copolimerului ca funcție de conversie în sistemul S-AA-MM-AN-AE-CV.

Curbele de distribuție diferențiate au formă de J în cazul în care în sistem se formează numai copolimerul multicomponent cu o polidispersie mai îngustă (fig. 7 d).

În cazul sistemului AN—AB—CV—S în care se formează un amestec de copolimeri cuaternar polidispers și de copolimer ternar omogen chimic, curbele de distribuție diferențiate au forma de U.

În cazul sistemului AN—AM—S—CV în care se formează un amestec de copolimeri polidispersi, cuaternar și ternar și de copolimer binar cu uniformitate chimică avansată, curbele diferențiate își mențin forma de U; pe curbele componentelor care rămân în sistem până la sfârșitul reacției —AN și CV— apare câte un maxim caracterizat de valori $\Delta\alpha/\Delta m$ foarte mari și prin intervalul multimodal foarte îngust. Aceste caracteristici exprimă uniformitatea fracțiunii de copolimer binar AN—CV formate în stadiul final al copolimerizării.

Pentru numeroase sisteme examinate, curbele diferențiate de distribuție au formă de U și J [9—11], semnalată și la unii copolimeri binari, cu unele abateri, datorate numărului mare de componente și dispariției lor din sistem înainte de sfârșitul reacției. Aceste abateri se manifestă prin prezența de maxime sau prin puncte de întoarcere pe curbele în formă de U sau J.

3. Din examinarea curbelor diferențiate se observă că fracțiunile instantanee de copolimer care au cea mai mare neomogenitate chimică prezintă cele mai mici valori $\Delta\alpha/\Delta m$, iar fracțiunile instantanee de copolimer cu cea mai avansată uniformitate chimică prezintă cele mai mari valori $\Delta\alpha/\Delta m$.

BIBLIOGRAFIE

1. Meyer V. E., Lowry G. G., J. Polym. Sci., A3, 2843 (1965).
2. Skeist I., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781 (1946).
3. Smidrid O., Whittington S. G., Macromolecules, 2, 42 (1969).
4. Marconi P. E., Tarantelli L., Capovani M., Ing. Chem. Ital., 7, 1 (1971).
5. Walling C., Briggs E. R., J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774 (1945).
6. Ham G. E., J. Polym. Sci., A2, 4191 (1964).
7. Sorokin M. F., Babkina M. M., Visokomol. Soed., 7, 737 (1965).
8. Seiner J., J. Polym. Sci., 3, 2401 (1965).
9. Chan R.K.S., Meyer V. R., J. Polym. Sci., C25, 11 (1968).
10. Tomescu M., Simionescu C., Makromol. Chem., 177, 3221 (1976).
11. Tomescu M., Rev. Roumaine Chim., 2416 867 (1979).
12. Myaghenkov V. A., Frenkel S. Ya., Uspehi himii, 37, 2247 (1968).
13. Myaghenkov V. A., Frenkel S. Ya., Visokomol. Soed., 10, 1740 (1968).
14. Markert G., Makromol. Chem., 103, 109 (1963).
15. Freedman E., J. Polym. Sci., C3, 815 (1965).
16. Tomescu M., Pusztai K., Rev. mater. plastice, 15, 1 (1978).
17. Herz J., Decker-Freiss D., Rempp P., J. Polym. Sci., C16, 4035 (1968).
18. Crescentini I., Gechele G., Zancio A., Appl. Polym. Sci., 9, 123 (1967).
19. Seiner J., J. Polym. Sci., 3, 2025 (1965).
20. Tomescu M., Pusztai K., Mater. plastice, 11, 324 (1974).
21. Tomescu M., Georgescu M., Ciohodaru L., Bul. I.P.B., 38, 33 (1976).

Particularities of the Compositional Distribution of the Multicomponent Copolymers.

The common particularities of the compositional distribution of the 2, 3, 4 and 6-component copolymers are studied, using the available literature data referring to the conversion dependence of the instantaneous composition of the copolymers. These data were added to those obtained by the graphic derivation of the curves describing the conversion dependence of the instantaneous composition of the copolymers.

C.Z.: 661.864.22
552.54

STUDIUL UNOR FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ EFICIENȚA PROCEDEULUI DE OBTINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU TEHNIC DIN DOLOMITE, PRIN SOLUBILIZARE CU DIOXID DE CARBON

AGNETA BÂTCĂ, Ș. LAURENȚIU *

S-a studiat procedeul de obținere a oxidului de magneziu tehnic din dolomit, prin solubilizare cu dioxid de carbon, stabilindu-se influența favorabilă asupra creșterii eficienței procedului, a hidrolizatului de colagen, care se obține ca deșeu la recuperarea cromului din reziduurile de piele tăbăcită cu săruri de crom, Hidrolizatul de colagen, adăugat în faza lichidă la prepararea barbotinelor de dolomit semicalcinat de concentrații mari (200 g dolomit/l) are un efect de stabilizare a soluțiilor de extracție, deferminind creșterea gradului de suprasaturație a bicarbonatului de magneziu din soluție, peste 32,7 g MgO/l, la randamente de extracție de 76,5 % și presiunea de o atm a CO₂. Soluțiile reziduale și dioxidul de carbon se recirculă.

Studiile privind obținerea oxidului de magneziu tehnic din dolomit, se mențin în actualitate, datorită existenței la noi în țară a unor resurse bogate de minereu dolomitic de calitate corespunzătoare.

În lucrări anterioare [1—5, 7] s-au elaborat variante pentru obținerea oxidului de magneziu din dolomite, prin solubilizare cu dioxid de carbon. Faza de extracție, în care se produce solubilizarea cu dioxid de carbon a hidroxidului de magneziu, este supusă influenței a numeroși factori și oferă cele mai multe posibilități pentru intensificare, ea fiind faza care controlează eficiența procedului.

Creșterea eficienței fazei de extracție se realizează fie prin creșterea presiunii CO₂, fie prin introducerea în laptele de dolomit a unor adaosuri care îndeplinesc rolul de stabilizatori ai soluțiilor suprasaturate de bicarbonat de magneziu, rezultate în faza de extracție.

Drept criteriu de eficiență al procedului se consideră randamentul de extragere al magneziului din dolomit. Concomitent se urmărește și concentrația barbotinelor de dolomit și a bicarbonatului de magneziu în soluțiile de extracție, de acestea depinzând volumul de lichid vehiculat în instalație. Un factor important al eficienței îl constituie și puritatea produsului finit.

În prezenta lucrare s-au studiat fazele principale ale procedului adoptat [1], luând în considerație parametrii care pot influența favorabil eficiența acestuia.

Manuscris predat redacției la data de 18 octombrie 1979

* Conf. dr. ing. Catedra Chimie și Tehnologie Anorganică; Ing. I.O.R.

S-a experimentat un stabilizator nou, hidrolizatul de collagen (rezultat ca deșeu la recuperarea resturilor de piele tăbăcită cu săruri de crom) care s-a adăugat fazei lichide la prepararea barbotinelor de dolomit de concentrație mare.

S-a lucrat cu dolomit avînd următoarea compoziție, exprimată în procente de masă :

MgO — 21,37 %

Fe₂O₃ — 0,47 %

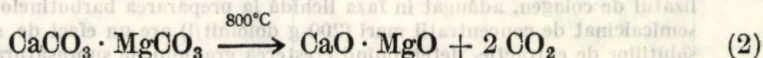
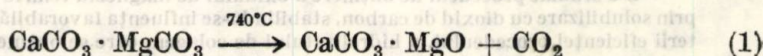
CaO — 31,18 %

Al₂O₃ — 0,13 %

SiO₂ — 1,45 %

1. Influența granulometriei asupra pierderii la calcinare a dolomitului

Prin calcinarea dolomitului se formează oxid de magneziu conform reacțiilor :



Reacția (1) duce la semidecarbonatarea dolomitului și se practică atunci cînd produsul calcinat nu mai este utilizat în alte procese.

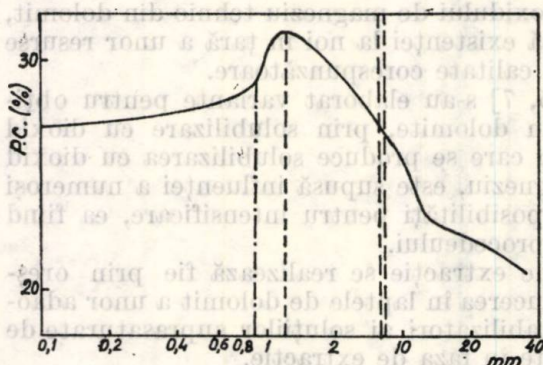


Fig. 1.

Se vede că la dimensiuni mici ale granulelor, pînă la 0,8 mm, influența acesteia asupra pierderii la calcinare (P.C.) este mică. La 1,25 mm se înregistrează un maxim al P.C., după care aceasta scade brusc cu creșterea dimensiunii granulelor.

Alura curbei este determinată de cele două procese de difuzie, în granulă și în strat.

Se vede că la dimensiuni mici ale granulelor, procesul este controlat de difuziunea în strat a CO₂, iar la valori mai mari, de difuziunea în granulă. Dimensiunea optimă, care depinde de condițiile de calcinare, în cazul dat a fost de aproximativ 1,25 mm. Acest optim al P.C. a fost verificat și din punct de vedere al influenței granulometriei asupra eficienței extracției.

Pentru determinarea influenței granulometriei asupra semidecarbonatării în strat fix, s-au cîntărit probe de cîte 10,00 g dolomit măcinat și sitat la diferite fracții granulometrice și s-au calcinat, timp de 3 ore la la 740 ± 5°C. Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în diagrama din fig. 1.

Se vede că la dimensiuni mici ale granulelor, pînă la 0,8 mm, influența acesteia asupra pierderii la calcinare

2. Influența granulometriei asupra randamentului de extracție

Într-o lucrare anterioară [1] s-a stabilit că randamentul maxim de extracție se obține din barbotine preparate cu dolomit semicalcinat, sitat la finețea corespunzătoare sitei de 4900 ochiuri cm^2 , conținând 125 g dolomit/l (calculat în dolomit necalcinat), corespunzând la un conținut de 26,7 MgO/l.

Lucrând cu barbotine de concentrație optimă, conform metodologiei elaborate [1], s-a determinat variația randamentului de extracție și a concentrației bicarbonatului de magneziu în soluțiile de extracție, în funcție de granulometrie.

Rezultatele determinărilor, prezentate în diagramele din fig. 2 și 3 arată că, spre deosebire de P.C., randamentul de extracție și concentrația

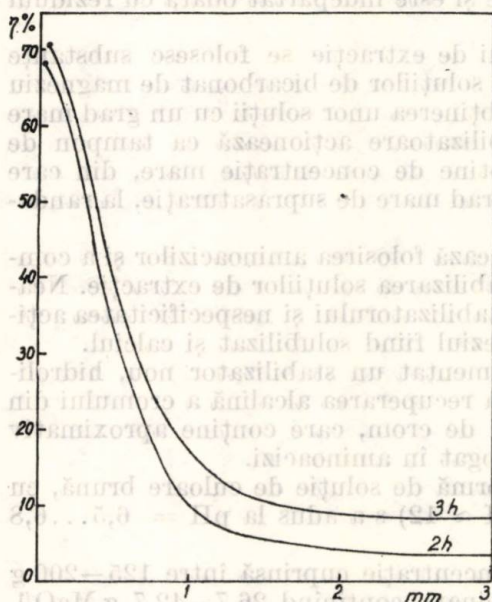


Fig. 2.

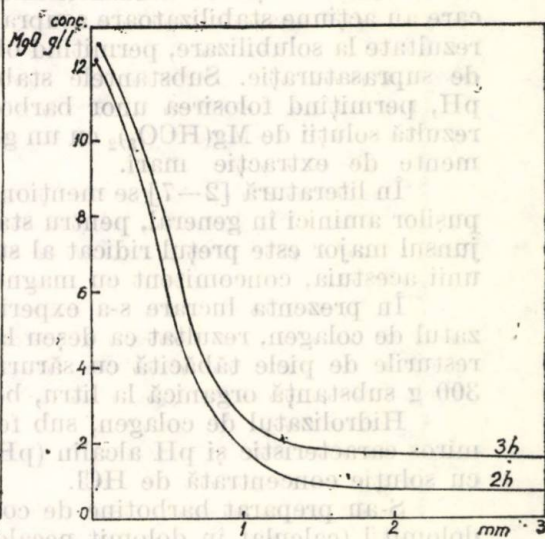


Fig. 3.

în $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ a soluțiilor de extracție descresc rapid cu creșterea dimensiunii granulelor, până la dimensiunea medie de 1,25 mm, după care influența granulometriei asupra eficienței procesului de solubilizare se diminuează.

Crescând durata barbotării CO_2 , randamentul de extracție și concentrația soluțiilor de extracție cresc, mai puțin la granulații mici și mai mult la granulații ce depășesc 1,25 mm. În 3 ore în cazul fracțiilor granulometrice cuprinse între 0,09 și 1,25 mm, se atinge practic, echilibrul de solubilizare a hidroxidului de magneziu. În cazul granulelor mai mari, echilibrul se atinge la timpi de barbotare mai mari.

Rezultă că, în condițiile de lucru adoptate, faza de solubilizare este controlată cinetic de difuziunea în granulă, descreșterea dimensiunii acestora favorizând solubilizarea.

3. Influența concentrației și compoziției barbotinelor asupra eficienței extracției

Din studii anterioare [1] a rezultat că în absența unor adaosuri stabilizatoare și la presiunea de o atmosferă a CO_2 , concentrația optimă a barbotinelor este de 125 g dolomit/l (calculat în dolomit necalcinat), când randamentul de extracție este de 72 %, iar concentrația bicarbonatului de magneziu în soluțiile de extracție este de cca. 18 g MgO/l .

Creșterea concentrației barbotinelor peste valoarea menționată determină descreșterea randamentului de extracție, deoarece creșterea excesului de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și CaCO_3 are un efect alcalinizant asupra soluțiilor suprasaturate de bicarbonat de magneziu și determină precipitarea magneziului sub formă de carbonat bazic, care nu se mai solubilizează sub influența CO_2 , rămânând în suspensie și este îndepărtat odată cu reziduul nesolubilizat, prin filtrare.

Pentru creșterea randamentului de extracție se folosesc substanțe care au acțiune stabilizatoare asupra soluțiilor de bicarbonat de magneziu rezultate la solubilizare, permițind obținerea unor soluții cu un grad mare de suprasaturație. Substanțele stabilizatoare acționează ca tampon de pH, permițind folosirea unor barbotine de concentrație mare, din care rezultă soluții de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ cu un grad mare de suprasaturație, la randamente de extracție mari.

În literatură [2—7] se menționează folosirea aminoacizilor și a compușilor aminici în general, pentru stabilizarea soluțiilor de extracție. Neajunsul major este prețul ridicat al stabilizatorului și nespecificitatea acțiunii acestuia, concomitent cu magneziul fiind solubilizat și caleiul.

În prezenta lucrare s-a experimentat un stabilizator nou, hidrolizatul de collagen, rezultat ca deșeu la recuperarea alcalină a cromului din resturile de piele tăbăcită cu săruri de crom, care conține aproximativ 300 g substanță organică la litru, bogat în aminoacizi.

Hidrolizatul de collagen, sub formă de soluție de culoare brună, cu miros caracteristic și pH alcalin ($\text{pH} \approx 12$) s-a adus la $\text{pH} = 6,5 \dots 6,8$ cu soluție concentrată de HCl .

S-au preparat barbotine de concentrație cuprinsă între 125—200 g dolomit/l (calculat în dolomit necalcinat), conținând 26,7—42,7 g MgO/l . La prepararea barbotinelor s-au folosit amestecuri de hidrolizat și apă în proporție volumară de 1 : 2, 1 : 1 și 2 : 1 (conținând 100, 150 și respectiv 200 g/l substanță organică).

Pentru evitarea spumării masei de reacție s-au adăugat câteva picături de ulei silionic.

Barbotind timp de 2 ore CO_2 în laptele de dolomit, s-au obținut rezultatele prezentate în diagramele din fig. 4 și 5.

Se vede că în absența stabilizatorului (curbele 1) creșterea concentrației dolomitului în barbotine, peste valoarea optimă, determină scăderea continuă a randamentului de extracție (fig. 4) și a concentrației în bicarbonat a soluțiilor de extracție (fig. 5).

Adaosul hidrolizatului de collagen (curbele 2) are acțiune favorabilă asupra extracției, începând cu concentrații mai mari de 125 g dolomit/l. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul barbotinelor conținând volume egale de apă și hidrolizat.

La concentrația barbotinelor de 200 g dolomit/l s-a obținut randamentul de extracție maxim (76,5 %) și cea mai mare concentrație în bicarbonat de magneziu a soluțiilor de extracție (32,7 g MgO/l).

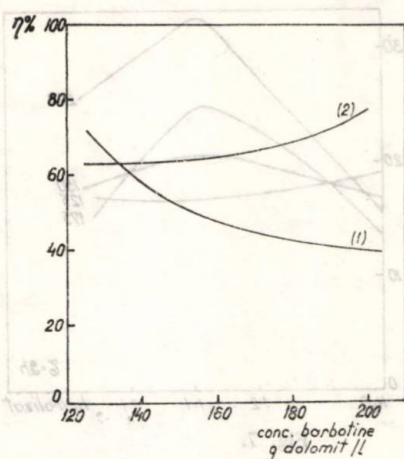


Fig. 4.

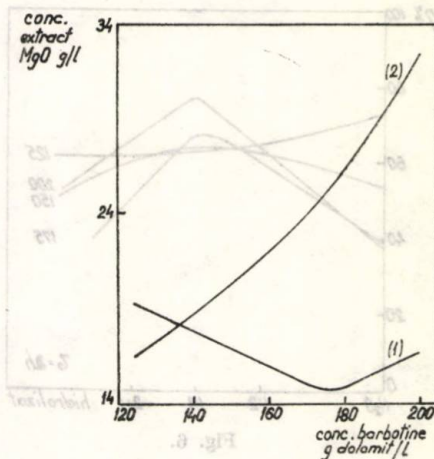


Fig. 5.

În cazul barbotinelor cu conținut mai redus de hidrolizat decât 1 : 1, efectul de tamponare este diminuat, iar la concentrații mai mari (2 : 1) spumarea abundentă nu poate fi eliminată și se produc pierderi ale pulberii de dolomit conținute în barbotine, prin efectul de flotație. Crește, de asemenea, proporția calciului extras (v. tab. 1).

Tabelul 1

Extracția calciului din barbotinele de dolomit cu adaos de stabilizator

Concentrația barbotinelor de dolomit			Raport de volum hidrolizat-apă	Compoziția soluției de extracție			Randamentul de extracție a CaO (%)
dolomit (g/l)	MgO (g/l)	CoO (g/l)		MgO (g/l)	CaO (g/l)	$\frac{CaO}{MgO}$	
150	32,06	46,77	1 : 1	20,48	0,285	0,014	0,61
175	37,40	54,56	1 : 1	24,80	0,36	0,0145	0,65
200	42,74	62,36	1 : 1	32,72	0,35	0,010	0,56
200	42,74	62,36	1 : 2	26,98	0,38	0,014	0,60
200	42,74	6236	2 : 1	28,60	0,48	0,016	0,76

În fig. 6 și 7 se vede variația efectului stabilizator al hidrolizatului de collagen în funcție de concentrația sa în barbotine, urmărind variația randamentului de extracție (fig. 6) și a concentrației de bicarbonat de magneziu în soluțiile de extracție (fig. 7).

În cazul barbotinelor de 125 g dolomit/l nu se înregistrează practic efectul stabilizator al hidrolizatului de collagen. Peste această concentrație, curbele au un maximum la raportul 1 : 1 de hidrolizat și apă, pentru toate concentrațiile barbotinelor, experimentate.

Concomitent cu magneziul, are loc și solubilizarea calciului, care însă se extrage în proporție foarte mică (v. tabelul 1), stabilizatorul acționând preferențial asupra magneziului. Acest fapt poate fi explicat, dacă pe lângă

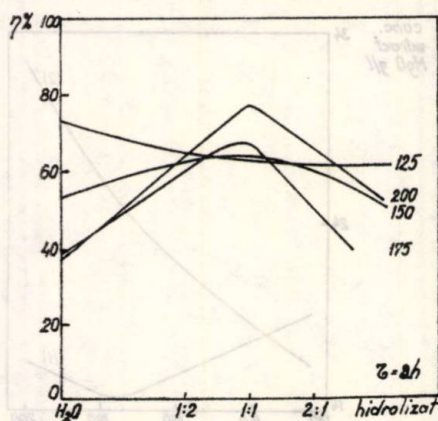


Fig. 6.

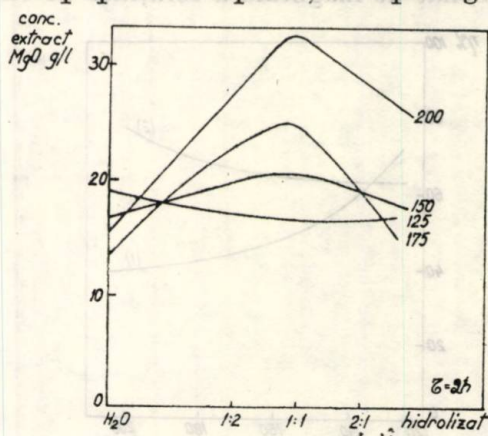
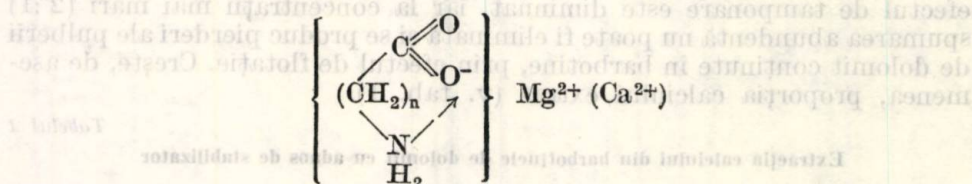


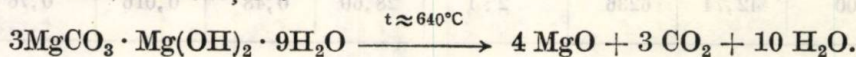
Fig. 7.

efectul de tamponare al pH-ului [8], se ia în considerație și un efect de complexare. Se poate presupune că aminoacizii formează complecși interni cu magneziul și calciul, de forma :



Magneziul, care are raza cationică mult mai mică ($0,65 \times 10^{-10}$ m) decît calciul ($0,99 \times 10^{-10}$ m), are tendință mai mare de a forma complecși, ceea ce explică în mare măsură selectivitatea stabilizatorului.

Din soluțiile de extracție magneziul s-a separat sub formă de carbonat bazic, prin fierbere. Precipitatul s-a filtrat la vid, s-a esorat, s-a spălat pe filtru pînă la eliminarea anionului clorură (cînd s-a îndepărtat concomitent și hidrolizatul de collagen reținut de precipitat), s-a uscat la 105°C , după care s-a calcinat în cuptor electric, obținîndu-se „magnezia ușoară” conform reacției :



În procesele industriale se pot recircula atît filtratul rămas după separarea carbonatului bazic de magneziu, care conține hidrolizatul de collagen, precum și dioxidul de carbon rezultat la calcinarea dolomitului și a carbonatului bazic de magneziu.

Analiza compoziției produsului finit, proaspăt calcinat, a dat următoarele rezultate : $\text{MgO} = 98,56 - 98,90\%$; CaO maximum $0,52\%$; R_2O_3 maximum $0,34\%$; SiO_2 maximum $0,17\%$; metale grele exprimate ca $\text{Pb} \approx 0,003\%$; $\text{Na}_2\text{O} \sim 10^{-2}\%$.

Produsul obținut se încadrează în limitele de puritate stabilite de STAS-ul pentru oxidul de magneziu tehnic [9].

Concluzii

În urma studiului întreprins, se desprinde concluzia că hidrolizatul de collagen, rezultat ca deșeu la recuperarea cromului din resturile de piele tăbăcită cu săruri de crom, poate fi valorificat în industria oxidului de magneziu, el fiind un stabilizator eficace al soluțiilor de bicarbonat de magneziu, rezultate în urma extracției cu dioxid de carbon a magneziului conținut în barbotinele de dolomit semicalcinat.

Lucrând cu barbotine de 200 g dolomit/l (calculat în dolomit necalcinat), având în faza lichidă un amestec echivolumar de apă și hidrolizat de collagen (corespunzând la 150 g substanță organică/l), prin barbotare de dioxid de carbon la presiunea atmosferică, se obțin soluții de extracție conținând 32,7 g MgO/l, la un randament de extracție de 76,5 %. Soluțiile reziduale, conținând hidrolizatul de collagen se recirculă, fiind folosite la prepararea barbotinelor de dolomit.

Se realizează astfel o creștere însemnată a eficacității fazei de extracție și prin aceasta a întregului procedeu, fără creșterea presiunii CO₂, prin valorificarea unui deșeu industrial.

S-a stabilit de asemenea influența negativă pe care o are asupra eficienței extracției, creșterea dimensiunii granulelor de dolomit. S-a demonstrat variația (curbă cu un maxim) pierderii la calcinare a dolomitului, în funcție de dimensiunea granulelor, în procedeu de decarbonatare în strat fix.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Ianu, Aurelia Dinescu, Agneta Cerbu (*Bâtcă*), Rev. Chim., vol. 11, nr. 4, p. 198—204, (1960)
2. A. Ianu, Aurelia Dinescu, Agneta Bâtcă-Cerbu, Bul. I.P.B., vol. XXXIV, nr. 3, p. 35—41 (1971)
3. A. Ianu, Aurelia Dinescu, Agneta T.-Cerbu (*Bâtcă*), Brevet R.S.R., nr. 57 186 (15—V—1974) (C 01 f 5/06)
4. Agneta Bâtcă, Aurelia Dinescu, Brevet R.S.R., nr. 62 710 (26—XI—1977) (C 01 f 5 06)
5. Agneta Bâtcă, V. S. Dina, Bul. I.P.B., vol. XL, nr. 2, p. 59 (1979)
6. D. Totescu, Demetra Leonte, Elena Bașno, Brevet R.S.R., nr. 51 085, (25—VI—1978) (C 01 f)
7. Agneta Bâtcă, S. M. Axinte, Ș. Laurențiu, Domnica Pincovski, Gh. Popa, Brevet R.S.R., nr. 66 637 (24—XI—1977) (C 01 f 5/02)
8. N. Bernard, Ann. Chimie, 13 (6), p. 82 (1961)
9. STAS, 4 995 — 70

L'étude des facteurs qui influencent l'efficacité du procédé d'obtention de l'oxyde de magnésium technique des dolomites, par dissolution avec du gaz carbonique

On a étudié le procédé d'extraction de l'oxyde de magnésium technique des dolomites, par dissolution avec du gaz carbonique, en établissant que l'hydrolysate de collagène, qui s'obtient comme déchet pendant la récupération du chrome des résidus de cuir tanné avec des sels de chrome, et qui s'ajoute dans les barbotines de dolomite demidécabonataée, a un effet de stabilisation sur l'extractes carboniques contenant du bicarbonate de magnésium, en déterminant l'augmentation du degré de sursaturation du bicarbonate de magnésium, contenue dans la solution, au-dessus de 32,7 g MgO/l, avec le rendement d'extraction de 76,5 % la pression d'une atmosphère du gaz carbonique. Les solutions résiduelles et le gaz carbonique sont recyclés.

C.Z.: 543.2/5
546.726**ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ ȘI ROENTGENOGRAFICĂ A UNOR COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CONȚININD FIER ȘI STIBIU**

MAGDALENA DINCULESCU, IOANA JITARU *

În lucrare sînt prezentate rezultatele studiului cinetic termogravimetric al descompunerii următoarelor combinații complexe polinucleare: $(\text{NH}_4)_6[\text{FeSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$, $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}_2\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$, $(\text{NH}_4)_5[\text{FeSb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$, $(\text{NH}_4)_7[\text{Fe}_4\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_9(\text{OH})_4]$, precum și ale analizei spectrale cu raze X a rezidiilor obținute la calcinarea acestora.

Într-o notă anterioară [1] au fost prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea combinațiilor care se formează în sistemul: $\text{FeX}_3 - \text{SbX}_3 - \text{NH}_3$, în care $\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

În prezenta notă se încearcă un studiu cinetic termogravimetric referitor la comportarea termică a unor astfel de combinații. În acest scop s-au utilizat compuși sintetizați potrivit metodelor descrise în literatură [1].

Datele obținute au permis formularea unor concluzii privind stabilitatea termică a combinațiilor complexe studiate. S-au calculat de asemenea parametrii cinetici pentru prima etapă a descompunerii, atribuită pierderii amoniacului, folosind ca metodă de calcul pe aceea propusă de Coats și Redfern [2].

Pentru caracterizarea rezidiilor obținute a fost efectuată analiza chimică elementară precum și analiza spectrală cu raze X a acestora.

Partea experimentală*Analiza termică*

În scopul obținerii unor date suplimentare privind stabilitatea termică a combinațiilor complexe sintetizate în sistemul $\text{FeX}_3 - \text{SbX}_3 - \text{NH}_3$, unde $\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ și a produșilor rezultați prin descompunerea lor s-au înregistrat derivatogramele acestora (figurile 1—4).

Din examinarea termogramelor rezultă tabelul 1, în care sînt prezentate următoarele date: numărul de vîrfuri, temperaturile caracteristice reacțiilor de descompunere, pierderile în greutate și cantitatea de reziduu calculată din termograme; pentru comparație, în ultimele trei coloane ale tabelului sînt date valorile teoretice pentru aceste pierderi.

Manuscris predat redacției la data de 11 aprilie 1979

* Asistent dr.; Șef lucrări dr. Catedra Chimie și Tehnologie anorganică

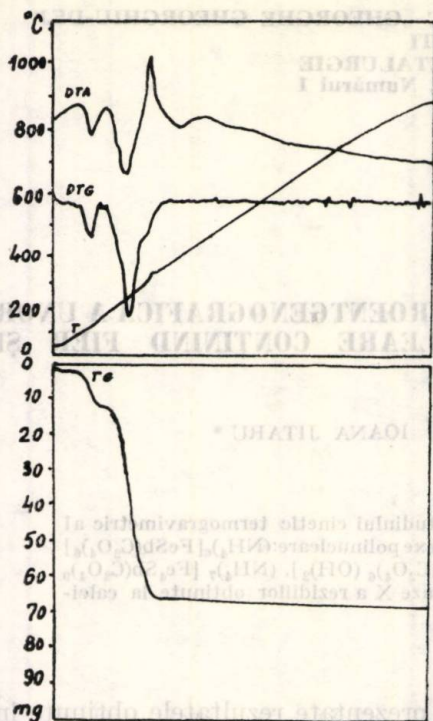


Fig. 1: Derivatograma combinației:
 $(\text{NH}_4)_6[\text{FeSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$

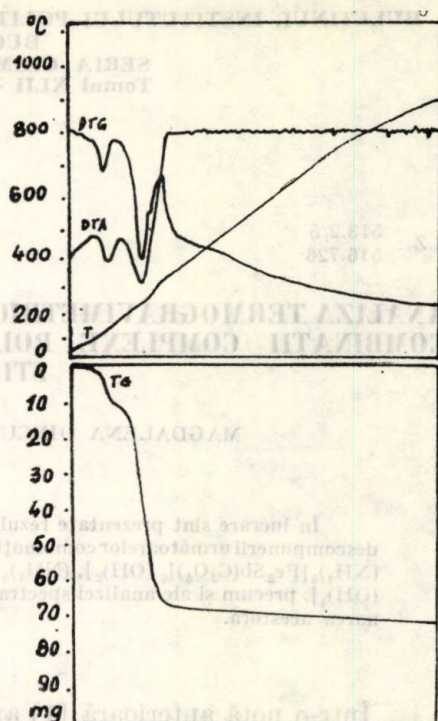


Fig. 2: Derivatograma combinației:
 $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}_2\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$

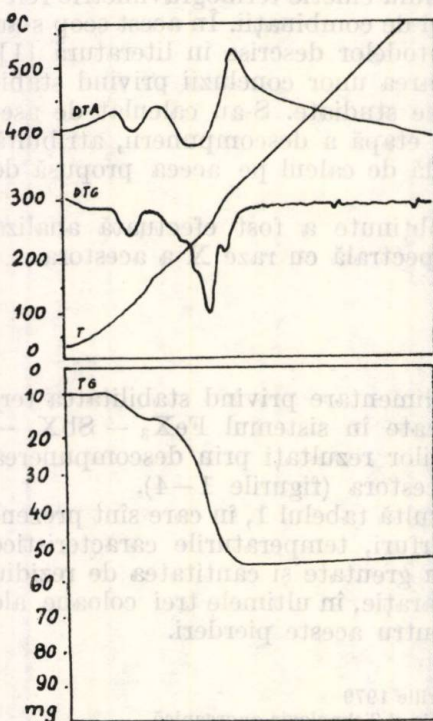


Fig. 3: Derivatograma combinației:
 $(\text{NH}_4)_5[\text{FeSb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$

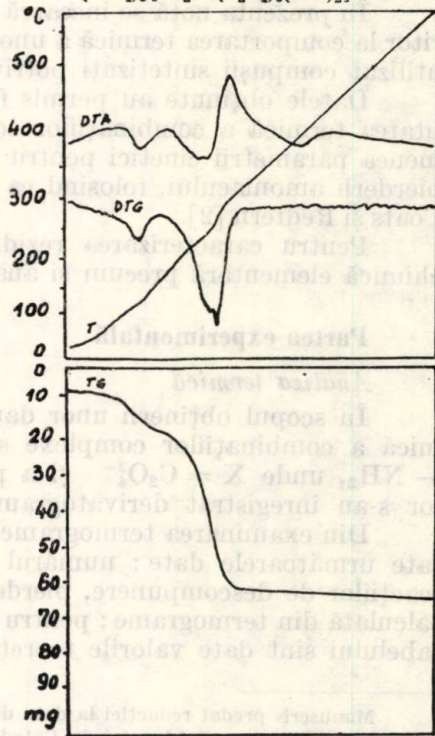


Fig. 4: Derivatograma combinației:
 $(\text{NH}_4)_7[\text{Fe}_4\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_4]$

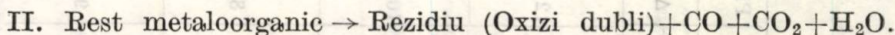
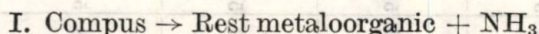
Tabelul 1

Rezultatele analizei termogravimetrice

Nr.	Compuși	Nr. vîrf.		Domenii temperatură						Pierderi în greut. % (practic)			Pierderi în greutate % (teoretic)		
		TGD	ATD	TGD			ATD			ΔW_I	ΔW_{II}	Rezl- dlu	NH ₃	Rest orga- nic	Rezidu presupus
				Ti	Tm	Tf	Ti	Tm	Tf						
1	$(NH_4)_6[FeSb(C_2O_4)_6]$	2	2+1	60	130	168	100	140	183	12,03	59,70	29,11	11,09	59,80	28,27 $FeSbO_3$
2	$(NH_4)_6[Fe_2Sb(C_2O_4)_6(OH)_2]$	2+ infl.	2+1	100	130	172	110	140	192	10,40	56,63	32,97	9,6	56,00	34,40 $Fe_3Sb_2O_9$ 2
3	$(NH_4)_6[FeSb_2(C_2O_4)_6(OH)_2]$	2	2+1	90	119	148	98	122	158	8,79	50,12	41,09	8,92	51,09	39,99 $Fe_2Sb_4O_9$ 2
4	$(NH_4)_7[Fe_4Sb(C_2O_4)_6(OH)_4]$	2	2+1	156	257	338	230	314	—	9,28	53,10	37,62	8,92	54,64	36,44 $Fe_3Sb_2O_{15}$ 2

Potrivit datelor prezentate în acest tabel, descompunerea combinațiilor complexe polinucleare începe la temperaturi relativ joase (sub 100°C) printr-o reacție endotermă. Acest stadiu al descompunerii se termină în jurul temperaturii de 160°C . Al doilea stadiu de descompunere se prezintă ca o suprapunere de reacții succesive endoterme ce nu se poate delimita exact. Regiunea de temperatură în care au loc aceste reacții este cuprinsă între $150-360^{\circ}\text{C}$. (Complexitatea acestui stadiu de descompunere este evidențiată atât în curbele TGD cât și în cele ATD)

Pentru a explica această comportare s-a presupus că sub acțiunea temperaturii are loc descompunerea combinațiilor complexe în două etape, din care una ar corespunde eliminării celor n molecule de amoniac (ionul NH_4^+ fiind prezent în sfera de ionizare a combinațiilor complexe poate fi pierdut mai ușor) iar a doua, eliminării restului organic cu formarea de oxizi dubli de fier și stibiu conform unor reacții de tipul :



Această explicație este susținută de buna concordanță care există între valorile pierderilor în greutate determinate din derivatograme și cele teoretice (calculate) pentru cele două stadii ale reacției.

Cinetica descompunerii termice

În continuarea studiului efectuat s-au calculat parametrii cinetici : ordinul de reacție (n) și energia de activare (E), pentru prima etapă a descompunerii atribuită pierderii amoniacului. În vederea evaluării parametrilor cinetici ai procesului (I), datele termogravimetrice s-au prelucrat cu ajutorul ecuației propuse de Coats și Redfern :

$$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n) T^2} \right] = \log \frac{AR}{nE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2,303 RT},$$

în care α -gradul de descompunere; A — factorul preexponențial; R — constanta gazelor; n — ordin de reacție;

Ordinul de reacție se găsește prin încercări succesive, astfel încât reprezentarea valorilor $\log [1 - (1 - \alpha)^{1-n}/(1 - n) T^2]$ în funcție de $1/T$ să conducă la o linie dreaptă.

În cazul în care $n = 1$, în locul funcției de mai sus se folosește una simplificată și anume : $\log [-\ln(1 - \alpha)/T^2]$

Panta dreptelor obținute permite evaluarea energiei de activare. În figura 5 sînt date reprezentările dreptelor din care s-au obținut valorile parametrilor cinetici (tabel 2) pentru prima etapă a reacțiilor de descompunere a celor patru combinații complexe. Din acest tabel se poate constata că energiile de activare cresc de la compusul 1 la 3 și sînt identice pentru compușii 3 și 4. În primele două cazuri n și E au valori mici, fapt care arată că amoniacul se elimină ușor; valorile obținute sînt specifice

unor reacții controlate de difuzie. Valoarea zero pentru ordinul de reacție constituie o indicație că procesul determinant de viteză este difuziunea amoniacului prin stratul de substanță descompusă [3]. Amoniacul este mai strâns legat în ultimele două cazuri când predomină reacția propriuzisă, n fiind aproximativ egal cu unitatea iar E avînd valori mari.

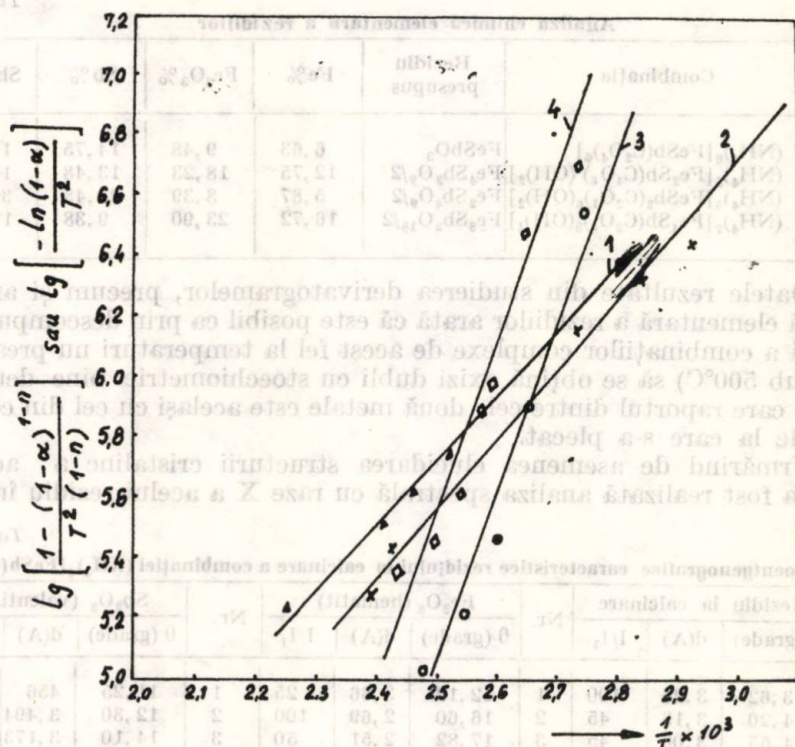


Figura 5 : Evaluarea parametrilor cinetici în reacția de pierdere a amoniacului din compuși studiați : 1. $(\text{NH}_4)_6[\text{FeSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$; 2. $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}_2\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$; 3. $(\text{NH}_4)_5[\text{FeSb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$; 4. $(\text{NH}_4)_7[\text{Fe}_4\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_9(\text{OH})_4]$.

Valorile parametrilor cinetici

Tabelul 2

	Combinatia	m. probă (g)	n	E(Kcal/mol)
1	$(\text{NH}_4)_6[\text{FeSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$	0,0908	0	9,51
2	$(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}_2\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$	0,0980	0,5	11,41
3	$(\text{NH}_4)_7[\text{Fe}_4\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_9(\text{OH})_4]$	0,0851	0,8	25,42
4	$(\text{NH}_4)_5[\text{FeSb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2]$	0,0818	1	25,43

Evaluarea parametrilor cinetici ai celui de al doilea stadiu (II) al descompunerii este dificilă, din cauza eliminării simultane a mai multor produși volatili de natură chimică diferită rezultați în urma descompunerii restului organic.

Spectre de raze X

Un alt obiectiv urmărit în lucrare a fost acel al analizei reziduiilor rezultate la calcinarea combinațiilor complexe polinucleare studiate. În tabelul 3 sint prezentate rezultatele analizei elementare a acestor reziduii.

Tabelul 3

Analiza chimică elementară a reziduiilor

	Combinația	Rezidiu presupus	Fe%	Fe ₂ O ₃ %	Sb%	Sb O %
1	(NH ₄) ₆ [FeSb(C ₂ O ₄) ₆]	FeSbO ₃	6,63	9,48	14,75	17,65
2	(NH ₄) ₅ [Fe ₂ Sb(C ₂ O ₄) ₆ (OH) ₂]	Fe ₂ Sb ₂ O ₉ /2	12,75	18,23	13,48	16,13
3	(NH ₄) ₅ [FeSb ₂ (C ₂ O ₄) ₆ (OH) ₂]	Fe ₂ Sb ₄ O ₉ /2	5,87	8,39	25,48	30,50
4	(NH ₄) ₇ [Fe ₂ Sb(C ₂ O ₄) ₆ (OH) ₄]	Fe ₃ Sb ₂ O ₁₅ /2	16,72	23,90	9,38	11,22

Datele rezultate din studierea derivatogramelor, precum și analiza chimică elementară a reziduiilor arată că este posibil ca prin descompunerea termică a combinațiilor complexe de acest fel la temperaturi nu prea ridicate (sub 500°C) să se obțină oxizi dubli cu stoechiometrie bine determinată în care raportul dintre cele două metale este același cu cel din combinația de la care s-a plecat.

Urmărind de asemenea elucidarea structurii cristaline a acestor reziduii a fost realizată analiza spectrală cu raze X a aceluși rezidiu în care

Tabelul 4

Valorile roentgenografice caracteristice reziduiului la calcinare a combinației (NH₄)₆[FeSb(C₂O₄)₆]

Nr.	Rezidiu la calcinare			Nr.	Fe ₂ O ₃ (hematit)			Nr.	Sb ₂ O ₃ (valentină)		
	θ (grade)	d(Å)	I/I ₁		θ (grade)	d(Å)	I/I ₁		θ (grade)	d(Å)	I/I ₁
1	13,62	3,26	100	1	12,12	3,66	25	1	11,25	456	17
2	14,20	3,13	45	2	16,60	2,69	100	2	12,30	3,494	25
3	14,55	3,06	45	3	17,82	2,51	50	3	14,10	3,173	20
4	15,45	2,88	4	4	20,44	2,201	30	4	14,15	3,142	100
5	17,58	2,54	75	5	24,68	1,838	40	5	14,25	3,117	80
6	18,22	2,46	4	6	27,04	1,690	60	6	15,10	2,737	40
7	19,45	2,31	45	7	28,15	1,634	4	7	16,72	2,710	10
8	19,82	2,26	40	8	28,70	1,596	16	8	16,78	2,648	14
9	20,15	2,23	40	9	31,28	1,484	35	9	18,22	2,456	10
10	21,90	2,05	4	10	32,00	1,452	35	10	20,35	2,203	4
11	23,45	1,93	40	11	34,70	1,349	4	11	21,85	2,058	10
12	23,65	1,92	40	12	35,90	1,310	20	12	21,90	2,045	6
13	25,35	1,79	35	13	37,58	1,258	8	13	22,85	1,970	6
14	26,45	1,72	10	14	39,42	1,213	4	14	23,45	1,929	12
15	26,70	1,71	60	15	40,20	1,189	8	15	24,68	1,835	6
16	27,00	1,69	4					16	24,92	1,818	8
17	27,80	1,65	4					17	25,35	1,804	20
18	28,15	1,63	45					18	27,10	1,675	10
19	30,48	1,51	4					19	27,50	1,666	8
20	31,25	1,48	6					20	29,10	1,572	6
21	31,88	1,45	4					21	30,20	1,523	8
22	33,72	1,38	4					22	30,92	1,520	6
23	33,90	1,378	55					23	31,25	1,488	4
24	34,08	1,372	55					24	32,90	1,401	4
								25	34,08	1,369	4
								26	35,90	1,316	4

raportul dintre cele două metale corespunde feritei de stibiu, (FeSbO_3). Valorile roentgenografice caracteristice lui sînt prezentate în tabelul 4, Tabelul cuprinde de asemenea valorile roentgenografice caracteristice Fe_2O_3 și Sb_2O_3 cunoscute în literatura de specialitate [4,5].

Întrucît valorile parametrilor structurali caracteristici Fe_2O_3 și Sb_2O_3 sînt net diferite de acelea ale reziduiului obținut la calcinarea combinației $(\text{NH}_4)_6[\text{FeSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$, rezultă că acest reziduu are o structură complet diferită de a celor doi oxizi și că prin urmare este posibil a fi considerat drept ferită de stibiu..

Studii roentgenografice efectuate pe pulberi cristaline obținute în diversele etape (la temperaturi controlate) ale calcinării combinațiilor polinucleare studiate vor aduce date suplimentare referitoare la posibilitatea obținerii pe această cale a unor ferite de stibiu.

Tehnici de lucru

Analiza termogravimetrică și termodiferențială a fost realizată cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapest tip Paulik, Erdey, la viteza de încălzire $10^\circ/\text{minut}$. Încălzirea a fost efectuată în aer, în domeniul de temperaturi cuprins între 0° și 600°C , respectiv 0° și 1200°C .

Spectrele de difracție cu raze $\bar{X}$ au fost realizate pe pulberi de dimensiuni (finețe) $\leq 63 \mu\text{m}$ la un aparat de tip TUR—M—62, 40 KV, 18 mA, folosind radiația $\text{CuK}\alpha$.

Concluzii

1. Descompunerea combinațiilor complexe polinucleare de tipul menționat are loc în două etape corespunzătoare proceselor (I) și (II).

2. S-au evaluat parametrii cinetici ai primei etape a descompunerii (I) atribuită pierderii amoniacului din compuși.

3. Concordanța între pierderile în greutate per mol de compus determinate din termograme și cele teoretice arată că ar fi posibil ca prin calcinarea combinațiilor complexe studiate să se obțină oxizi dubli de fier și stibiu.

4. Analiza elementară a reziduiilor obținute prin descompunerea termică a combinațiilor precum și analiza spectrală cu raze $\bar{X}$ a acestora indică de asemenea posibilitatea obținerii unor ferite de stibiu de compoziție determinată.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Brezeanu, M. Dinulescu, Revista de chimie București, 9, 850(1977)
2. A. W. Coats, J. P. Redfern, Nature, 201, 68, 4914 (1964)
3. Fătu, E. Segal, Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat., 2, 49, (1968)
4. D. Fătu, E. Segal, Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat., 2, 49, (1968)
5. Richard M Levy, J. Catalysis, 11, 3, 266 (1968)
5. „Inorganic Powder Diffraction File” Publy by American Society for Testing Materials, Philadelphia, SUA, (1966).

Thermogravimetric and roentgenografie analysis of some polynuclear complex compounds, antimony and bismuth containing

This work presents the results of kinetic and thermogravimetric studies o following polynuclear complex compounds and spectral analysis X ray diffraction obtained residues in process of their calcination.

raportul dintre cele două masele corespunde feritei de stibin (FeSbO_3). Valorile termostagrofice caracteristice lui sunt prezentate în tabelul 4. Tabelul cuprinde de asemenea valorile termostagrofice caracteristice Fe_2O_3 și Sb_2O_3 cunoscute în literatură de specialitate [4, 5].

Întrucât valorile parametrilor structurali caracteristici Fe_2O_3 și Sb_2O_3 sunt net diferite de acelea ale rezidului obținut la calcinarea compunilor (NH_4)₂[$\text{FeSb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$], rezultă că acest rezid nu are o structură comună cu ferita de stibin și că prin urmare este posibil să fi considerat drept ferită de stibin.

Studiul termostagrofice efectuat pe pulberi cristaline obținute în diverse etape (la temperaturi controlate) ale calcinării combinațiilor polinucleare studiate vor aduce date suplimentare referitoare la posibilitatea obținerii pe această cale a unor ferite de stibin.

Tehnici de lucru

Analiza termogravimetrică și termodiferențială a fost realizată cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapest tip Panik, Erdey, la viteză de încălzire 10°/minut. Încălzirea a fost efectuată în aer, în domeniul de temperatură cuprins între 0° și 600°C, respectiv 0° și 1200°C.

Spectrele de difracție cu raze X au fost realizate pe pulberi de dimensiuni (finete) ≤ 63 μm la un aparat de tip TUR-M-63, 40 KV, 15 mA, folosind razele $\text{CuK}\alpha$.

Concluzii

1. Descompunerea combinațiilor complexe polinucleare de tipul menționat are loc în două etape corespunzătoare proceselor (I) și (II).
2. S-au evaluat parametrii cinetici ai primei etape a descompunerii (I) atribuindu-i pierderii amoniacului din compus.
3. Concordanța între pierderile în greutate per mol de compus determinate din termogramme și cele teoretice atâtea cât ar fi posibil ca prin calcinarea combinațiilor complexe studiate să se obțină oxizi dubli de fier și stibin.
4. Analiza elementară a rezidului obținut prin descompunerea termică a combinațiilor prezintă și analiza spectrală cu raze X a acestora indică de asemenea posibilitatea obținerii unor ferite de stibin de compoziție determinată.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Buzescu, M. Dinulescu, *Revista de chimie București*, 9, 850(1977).
2. A. W. Coats, J. P. Hedley, *Nature*, 201, 68, 1014 (1964).
3. P. M. H. Sze, *Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat.*, 2, 48, (1968).
4. J. D. Egan, R. Sze, *Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat.*, 2, 48, (1968).
5. R. M. Lipp, J. Catalis, *AI. A.*, 266 (1968).
6. *Inorganic Powder Diffraction File*, Edited by American Society for Testing Materials, Philadelphia, SUA, (1966).

Thermogravimetric and thermogravimetric analysis of some polynuclear complex compounds, analysis and chemical composition

This work presents the results of kinetic and thermogravimetric studies on following polynuclear complex compounds and spectral analysis X ray diffraction obtained residues in process of their calcination.

C.Z.: 546.311
669.053

EXTRACȚIA METALELOR CU ACIZI DIALCHILFOSFORICI. EXTRACȚIA Cd^{2+} DIN MEDIU DE CLORURĂ CU ACID di(2-ETILHEXIL) FOSFORIC

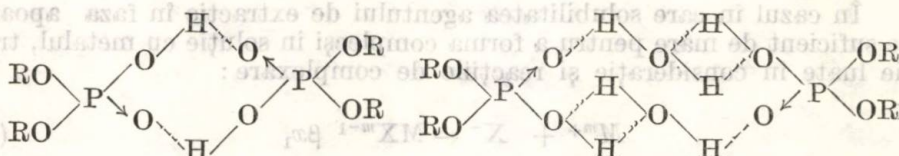
M. VLĂDULESCU, T. VELEA, I. CONSTANTINESCU *

Autorii trec în revistă mecanismele posibile de reacție ale acizilor dialchilfosforici în domeniul proceselor de schimb cationic, stabilind din datele de literatură posibilitatea existenței a patru cazuri de complicare a tratamentului matematic al datelor: complexul matematic al datelor, complexare cu extractant în fază apoasă, hidroliza speciilor cationice, complexarea speciilor cationice cu un ligand anorganic, formarea complexelor micști.

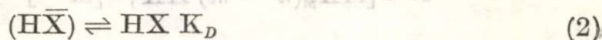
În încheiere este prezentată comportarea cadmiului în mediu clorhidric la extracția cu acid di(2-etilhexil) fosforic, ca o ilustrare a datelor teoretice prezentate.

Acizii dialchilfosforici cunosc o largă utilizare în procesele tehnologice care aplică extracția cu solvenți. Astfel se poate cita: extracția pământurilor rare [1 — 6], a actinidelor [7,8], a metalelor neferoase uzuale și rare [9 — 14].

Acizii dialchilfosforici superiori au solubilitate foarte mică în apă și soluții de electroliti sub $pH=7$. În solvenți nepolari și cu constantă dielectrică mică, acizii dialchilfosforici se găsesc sub formă dimerizată, hidratată sau nehidratată:



În solvenți polari dimerii se desfac, deoarece între cele două molecule de acid se interpun molecule de solvent, de obicei legate prin punți de hidrogen. S-a determinat experimental că în multe cazuri produsul constantelor de echilibru ale reacțiilor de dimerizare (1) și distribuție între faza organică și apoasă (2); $K_2K_D = \text{constant}$ [15]

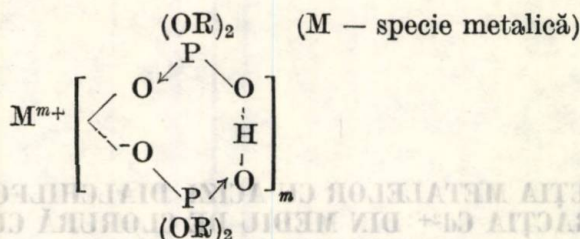


(HX — acid dialchil fosforic)

Manuscris predat redacției la data de 29 martie 1979

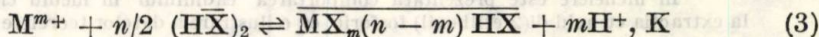
* Ing.; Ing. I.M.N.R.; Conf. dr. Catedra Chimie Anorganică

În condițiile în care agentul de extracție este în exces acizii dialchilfosforici reacționează cu metalul sub forma dimeră, funcționând ca un agent de extracție bidentat



Dacă numărul de coordinare al metalului nu poate fi satisfăcut în acest mod, ionul metalic poate fi coordonat până la saturare cu molecule de acid dialchilfosforic nedisociate, prin intermediul grupărilor fosforil. Acesta este cazul extracției metalelor alcaline și alcaline-pămîntoase, cînd se formează complecși de tipul: $M(X)(HX)_2$ sau $M(X)_2 \cdot 4HX$ [16].

Cel mai simplu mod de a reacționa cu o specie metalizată cationică îl constituie procesul de schimb ionic însoțit eventual de solvatare:



corespunzînd relației

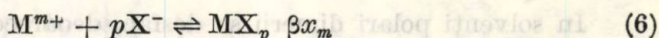
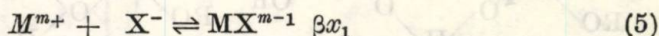
$$\log D = \log K + n/2 \log [(\overline{HX})_2] + mpH \quad (4)$$

(D—coeficient de distribuție)

(Simbolurile cu bară deasupra reprezintă mărimi în fază organică)

Evident că dacă $2m = N$, unde N este numărul maxim de coordinare, n în expresia (3) devine $n=2m$ și fenomenul de solvatare cu specii nedisociate este absent.

În cazul în care solubilitatea agentului de extracție în faza apoasă este suficient de mare pentru a forma complecși în soluție cu metalul, trebuie luate în considerație și reacțiile de complexare:



(β — constantă de echilibru pentru reacția de complexare)

Ținînd cont de aceste reacții, expresia coeficientului de distribuție al speciei metalice devine:

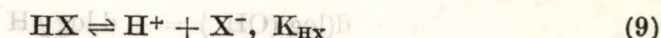
$$D = [MX_m(n-m)HX] \cdot [M^{m+}]^{-1} \left| \sum_{i=0}^p \beta x_i [X^-]^i \right. \quad (7)$$

Mărimea $Y = \sum_{i=0}^m \beta x_i [X^-]^i$ este funcția de complexare, exprimînd fracțiunea de metal necomplexat, raportată la concentrația totală a meta-

lului în faza apoasă. Dacă se combină relația (3) și (7) și se logaritmează, se obține :

$$\log D = \log K + n/2 \log [(\overline{HX})_2] + mpH - \log Y \quad (8)$$

Luind în considerație relațiile (1) și (2), precum și reacția de disociere a agentului de extracție în faza apoasă :



$$[(\overline{HX})_2] = K_2 K_D^2 K_{HX}^{-2} [H^+]^2 [X^-]^2 \quad (10)$$

sau :

$$d \log [(\overline{HX})_2]_{pH=ct.} = 2 d \log [X^-]_{pH=ct.} \quad (11)$$

Diferențiind relația (8) la $pH = ct$:

$$(\partial \log D / \partial \log [(\overline{HX})_2])_{pH=ct.} = 2(n - \tilde{p}) \quad (12)$$

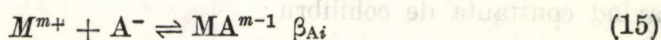
unde :

$$\tilde{p} = \left[\frac{d \log Y}{d \log [X^-]} \right] = \text{numărul mediu de ligand} \quad (13)$$

În aceste condiții, coeficientul de distribuție poate varia după relația

$$\log D = 2(n - \tilde{p}) \log [(\overline{HX})_2] + K' \quad (14)$$

Un alt caz de complicare îl constituie complexarea în faza apoasă cu un ligand A^- . În acest caz se pot lua în considerație reacțiile :



și procedînd analog, ca în cazul anterior, se obține :

$$\log D = \log k + n/2 \log [(\overline{HX})_2] + mpH - \log Y_1 \quad (17)$$

unde :

$$Y_1 = \sum_{i=0}^p \beta_{Ai} [A^-]^i \quad (18)$$

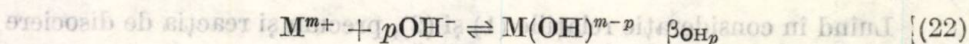
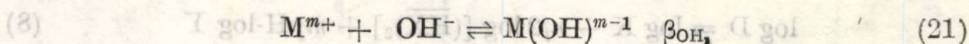
În continuare, se poate scoate relația :

$$[\partial \log D / \partial \log [A^-]]_{pH, [(\overline{HX})_2]} = -\tilde{p} \quad (19)$$

din care rezultă :

$$\log D = -\tilde{p} \log [A^-] + K'' \quad (20)$$

În cazul în care intervin reacții de hidroliză ale cationului :



ținând cont de relația :

$$(9) \quad d(\log(OH^-)) = \pm d \log pH \quad (23)$$

și de relația :

$$(10) \quad \log D = \log K + n/2 \log [(\overline{HX})_2] + mpH - \log Y_2 \quad (24)$$

unde :

$$(11) \quad Y_2 = \sum_{i=0}^p \beta_{OH_i} [OH^-]^i \quad (25)$$

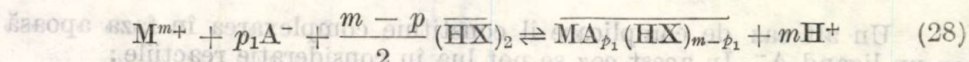
se obține :

$$(12) \quad \left[\frac{\partial \log D}{\partial pH} \right]_{[(\overline{HX})] = \text{ct.}} = m - \tilde{p} \quad (26)$$

Prin integrarea expresiei (26) se obține relația :

$$(13) \quad \log D = (m - \tilde{p}) pH + K^m \quad (27)$$

De asemenea, mai există și posibilitatea formării unor complecși micști, conform reacției :



avind constanta de echilibru :

$$(16) \quad K_1 = \frac{[MA_{p_1} (\overline{HX})_{m-p_1}] [H^+]^m}{[M^{m+}] [A^-]^{p_1}} \quad (29)$$

și

$$(17) \quad \log D = \log K + p_1 \log [A^-] + mpH \quad (30)$$

Dacă în faza apoasă survin reacțiile de complexare (15) și (16), atunci :

$$(18) \quad \log D = \log K_1 + (m-p)/2 [(\overline{HX})_2] + mpH + \log X_1^{-1} + p[A^-] \quad (31)$$

și prin diferențiere rezultă :

$$(19) \quad (\partial \log D / \partial [A^-])_{[(\overline{HX})_2]} = -\tilde{p} + p_1 \quad (32)$$

Se pot întâlni de asemenea situații când se pot suprapune mai multe reacții de complexare și atunci este necesară o nouă combinare a datelor, prelucrarea lor manuală fiind însă foarte dificilă. De asemenea, pentru

determinarea în condiții de precizie bună a mecanismului de reacție este necesar să se lucreze în soluții apoase diluate, $\sim 10^{-3}M$, faza organică fiind de asemenea diluată, iar raportul molar între cation și agentul de extracție trebuie să fie în jur de 10^3 . În aceste condiții sistemele se apropie de idealitate. Funcția de complexare $Y[15]_{\text{prob}}$ se poate determina din măsurători fizico-chimice, precum măsurarea potențialului unei celule cu electrozi reversibili (pentru M) formată din două compartimente având aceeași concentrație a metalului, dar într-unul din compartimente concentrația ligandului fiind 0. În acest caz, tensiunea electromotoare a celulei va fi:

$$E = \frac{ZF}{RT} \ln X \quad (33)$$

O altă funcție utilă este funcția α_n a grupului central în forma particulară a complexului ML_n [15]

$$\alpha_n = (ML_n)/C_M = \beta_n(L)^n/X \quad (34)$$

Absorbanța molară a soluției este o proprietate proporțională cu α_n , și dacă numai complexul ML_n absoarbe radiația la lungimea de undă λ_n , rezultă:

$$\epsilon_M(\lambda_n) = \sum \epsilon_n(\lambda_n) \alpha_n \quad (35)$$

De asemenea, funcția α_m corespunzătoare complexului neutru este proporțională cu coeficientul de distribuție în anumite sisteme de extracție:

$$D = p_m \alpha_m \quad (36)$$

În continuare, ar fi de arătat că în diluanți polari la încercări organice mari sau la pH-uri mici, mecanismul de reacție se schimbă. Astfel, la încercări organice mari și în diluanți polari intră în reacție speciile monomere, corespunzător unui proces de solatare.

Parte experimentală

Ca ilustrare la partea teoretică a lucrării, se prezintă extracția cadmiului cu acid di(2-etilhexil) fosforic din mediu de clorură. Lucrările experimentale au fost efectuate la $25^\circ C$, folosind pîlnii de extracție. Acidul di(2-etilhexil) fosforic a fost diluat cu toluen. În cadrul experimentărilor s-a urmărit variația coeficientului de distribuție funcție de pH, concentrația agentului de extracție și concentrația anionilor clor. Rezultatele sînt prezentate în diagramele din fig. 1-5.

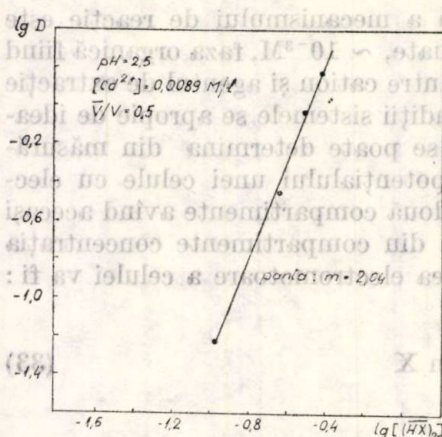


Fig. 1.

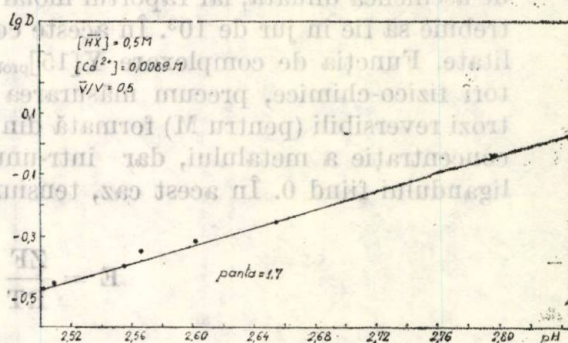


Fig. 2.

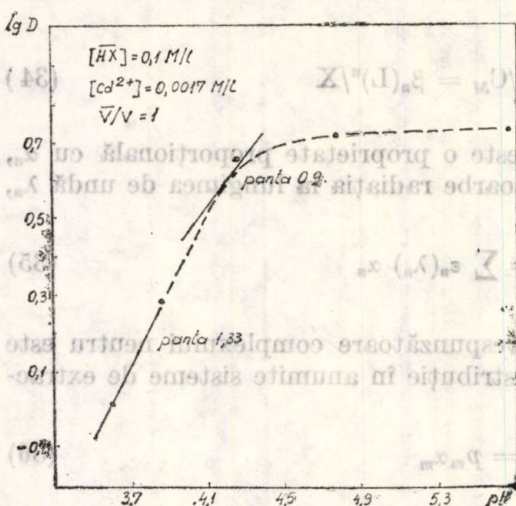


Fig. 3.

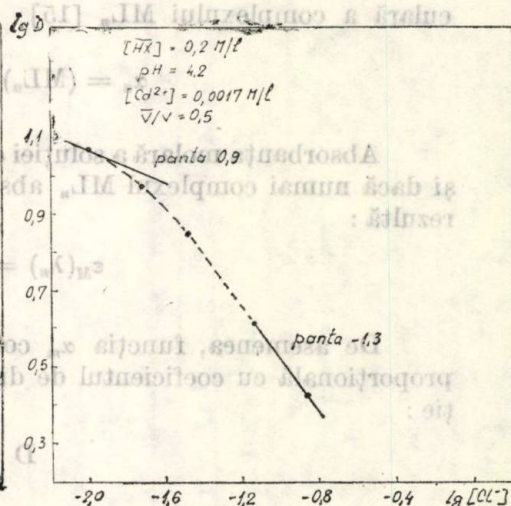


Fig. 4.

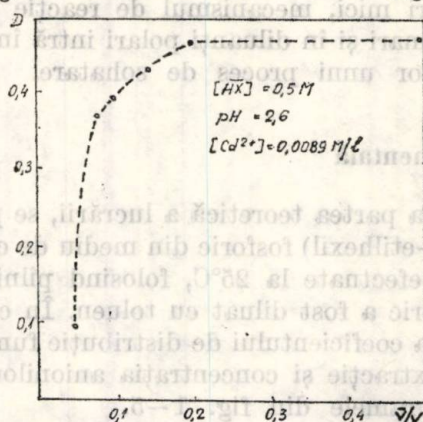
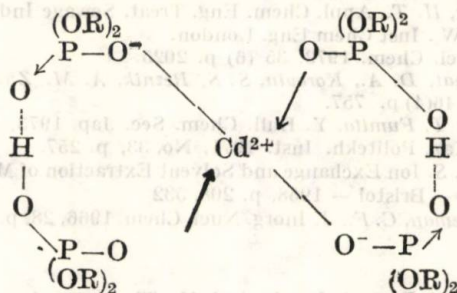


Fig. 5.

Dependența $\log D - \log [(\overline{HX})_2]$ la $0H = ct$ poate fi reprezentată printr-o dreaptă de pantă $m \approx 2$ (fig. 1), ceea ce indică formarea unui complex de tip :



cum dealtfel era și de așteptat [9].

Studiul dependenței $\log D - \log pH$ (fig. 2 și fig. 3) indică prezența reacțiilor hidrolitice încă de la $pH = 2,5$; de la $pH = 4,9$ reacția de extracție decurgând pentru concentrația dată de Cd^{2+} exclusiv printr-un proces de hidroliză (relația 27) când $m - \bar{p} = 0$.

Adăugând $NaCl$ într-o soluție $1,7 \cdot 10^{-3} M CdCl_2$, se observă din fig. 4, participarea la reacția de extracție a complexelor clorului cu cadmiul, ceea ce duce la scăderea coeficientului de distribuție. În aceste condiții, numărul mediu de ligand p din relația (19) crește pînă la valoarea 1,3 la o concentrație de aproximativ 0,1 M anioni clor.

Pentru a determina raportul molar $\overline{HX}/Cd^{2+}$ pentru care mecanismul de reacție nu se modifică, respectiv pentru care coeficientul de distribuție nu variază sesizabil, s-a măsurat coeficientul de distribuție D funcție de raportul organic apos V/V (fig. 5) rezultînd că pînă la un raport molar $\overline{HX}/Cd^{2+} \geq 10$ coeficientul de distribuție nu variază sensibil (V — volumul fazei apoase; $\bar{V}$ — volumul fazei organice).

Concluzii

Extracția cationilor cu acizi dialchilfosforici poate fi tratată matematic în foarte multe cazuri dacă se respectă asemenea condiții, încă faza organică și faza apoasă să fie aproape de idealitate.

Studiul proceselor de distribuție a cationilor într-o soluție apoasă poate fi util atît pentru determinarea mecanismului de extracție, cît și pentru determinarea complexelor în faza apoasă.

BIBLIOGRAFIE

1. Thonson, N. E., U. S. At. Energy Comm. 1970, 15—T, 370.
2. Castro, M., U.S. At. Energy Comm. 1970, 15—T, 411.
3. Beetner, G. A., U.S. At. Energy Comm. 1972, 15—T, 525.
4. Mikhaïlichenko, A. I., Pimenova, R. H. Khim. Protessov Ekstr., Mater. Konf. Entr., ed. 3, 1969, Editat. Zolotov, Ys. A., Nauka, Moscova, 1972.
5. Castro, M. G. Hoh, Yng-Chi; Smutz, M., Bantista, R. G. Ind. En. Chem., Process. Des. Develop. 1973, 12(4), p. 432.

6. De Almeida, I. G., Palino, G. F., *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1973, 14 (5-6) p. 323.
7. Rozen, A. M., Yurkin, V. G., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Fiz.-Chem.)*, 1972, 207 (5) p. 1165
8. Rozen, A. M., Martinov, B. V., Anikin, V. I., *Radiokhimiya*, 1973, 15 (1), p. 24.
9. Grimm, R., Kolarik, Z. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1974, 36 (1), 189.
10. Reinhard, H., Ottertuk, H. T., *Appl. Chem. Eng. Treat. Sewage Ind. Lig. Effluents Symp.* 1975. W - W. Inst Chem Eng. London.
11. Kolarik, Z. *Inorg. Nucl. Chem.* 1973, 35 (6) p. 2025.
12. Berezhko, P. G., Granat, D. A., Korovin, S. S., Reznik, A. M. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 1973, 46(4) p. 757.
13. Sato, M., Takayanagi, T., Fumita, Y. *Bull. Chem. Sec. Jap.* 1973, 46(3), p. 727.
14. Kashullko, L. P. *Tr. Kaz. Politekh. Inst.* 1971, No. 33, p. 257.
15. Marcus, Y., Kertes, A. S. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience - Bristol - 1968, p. 208, 532
16. Mc Dowell, W. I., Coleman, C. F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966, 28, p. 1083.

The Extraction of Metals with Dialkylphosphoric Acids. The Extraction of Cd. from the Chlorure Medium with 2-ethylhexylphosphoric Acid

The authors present all possible reaction mechanisms of the dialkyl-phosphoric acids in the domain of the processes of cationic change, setting from literature data the possibility to be four cases to complicate the mathematical treatment of data: the mathematical complex of data, the complexation with an extractant in an aqueous phase, hydrolise of the cationic types, the complexation of the cationic types with an anorganic ligand, the formation of mixt complexes. In the end, it presents the behaviour of cadmium in chlorhydric medium at the extraction with 2 ethylhexyl phosphoric acid, as view of the theoretical data presented.

Concluzii

Extracția cationilor cu acizi dialchilfosforici poate fi tratată matematic în foarte multe cazuri dacă se respectă anumite condiții, în funcție de reacțiile care au loc în sistem. Se prezintă toate cazurile posibile de complicare a tratării matematice a datelor: complexul matematic al datelor, complexarea cu un extractant în fază apoasă, hidroliza tipurilor cationice, complexarea tipurilor cationice cu un ligand anorganic, formarea complexelor mixte. În sfârșit, se prezintă comportarea cadmiului în mediu clorhidric la extracție cu acid 2-ethylhexyl fosforic, ca vedere asupra datelor teoretice prezentate.

BIBLIOGRAFIE

1. Thomson, M. A. U. S. A. E. Energy Comm. 1970, 15 - T. 370.
2. Gostin, M. U. S. A. E. Energy Comm. 1970, 15 - T. 411.
3. Rozen, A. M. U. S. A. E. Energy Comm. 1972, 15 - T. 323.
4. Mihailovici, L. I., Pimenov, R. M. *Khim. Priroda*, 1973, 15 (1), p. 24.
5. Coșbu, M. G. *Rev. Roum. Chim.* 1973, 18 (1), p. 432.

TEHNICĂ CU RADIOIZOTOPI PENTRU CERCETAREA TRANSFERULUI DE MASA NESTAȚIONAR ÎN SISTEME ETEROGENE LICHID — LICHID

ALEXANDRU DIMIAN, KARL SCHÜGERL *

Se prezintă în detaliu o instalație complexă de cercetare a cineticii transferului de masă în sisteme disperse lichid-lichid în regim nestaționar în condiții dinamice. Se cercetează viteza transferului la nivelul unei picături, liber suspendată în curentul fazei continue. Concentrația solutului în picătură se măsoară cu ajutorul tehnicii scintilatorilor lichizi.

Cercetarea transferului de masă de la o picătură individuală la un lichid inconjurător în curgere, în condiții nestaționare, necesită aplicarea unei metode precise, care să permită măsurarea vitezei fenomenului în timp de secunde sau fracțiuni de secundă, fără perturbarea sau întreruperea acestuia. Cerința este expusă de metoda expusă în continuare. Ea constă în esență în folosirea radioizotopilor Cl_4 sau H_3 , emițători de raze β slabe, care mijlocesc măsurarea rapidă a concentrației solutului în picătura supusă cercetării. Punerea în evidență a evenimentelor radioactive și măsurarea lor s-a făcut utilizând tehnica scintilatorilor lichizi, în care însăși picătura joacă rolul sursei de scintilații.

Transferul de masă este studiat în condiții dinamice. Tehnica experimentală a necesitat rezolvarea a trei probleme principale :

- crearea unui dispozitiv de suspendare a unei picături individuale într-un curent de lichid și menținerea acesteia în poziție staționară, pe toată durata experienței :

- dezvoltarea tehnicii radioizotopice de măsurare a concentrației solutului în picătură într-o manieră continuă :

- construirea circuitului fazei continue (apă bidistilată în experiențele asupra transferului de masă fizic, soluție care conține un reactiv în cazul transferului de masă cu reacție chimică).

Instalația prezentată în lucrare a fost realizată în cadrul Institutului de Chimie Tehnică din Hannovera (R.F.G.) și reprezintă o perfecționare a instalațiilor experimentale folosite în lucrări anterioare *) /1—3/.

1. Descrierea tehnicii de măsură

Scintilatorul lichid constă dintr-un lichid organic (solvent), cu proprietăți cât mai nepolare și una sau două substanțe organice, cu structură complexă, numite scintilatori primari, respectiv, scintilatori secundari. Energia radiației β sau γ emise de substanța marcată, care este prezentă în soluția scintilatorului, va fi transmisă acestuia prin intermediul moleculelor de solvent, care o va reemite, la un alt nivel, sub forma unor radiații apropiate de limita superioară a domeniului vizibil (ultraviolet). Scintilațiile, sînt primite de amplificatori fotoelectronici, care măresc intensitatea impulsurilor, ele putînd astfel fi detectate și numărate prin intermediul unei aparaturi electronice complexe.

Manuscris predat redacției la data de 1 iunie 1979

* Șef lucrări dr. ing., Catedra Inginerie Chimică ; Prof. dr., Institutul de Chimie Tehnică, Universitatea Tehnică din Hanovra, R.F.G.

Avantajul principal al tehnicii cu scintilatori constă în posibilitatea măsurării continue a variațiilor foarte rapide de concentrație, fără a lua probe și a atinge sistemul supus experimentării. Nivelul concentrației nu prezintă nici o importanță, fiind posibil lucrul atât cu soluții concentrate, cât și foarte diluate.

Pentru măsurarea concentrației solutului în picătură, s-au utilizat două metode :

A. Metoda numărării impulsurilor

Solutul este marcat radioactiv. De fapt, numai o foarte mică parte din molecule sint marcate, concentrația cerută de proces fiind realizată prin adăugarea de substanță inactivă, raportul lor fiind $1/250 - 1/1000$, în funcție de activitatea cerută. Concentrația solutului în picătură este aproximativ proporțională cu activitatea măsurată. Deoarece este posibil ca solutul să posede proprietăți de quencher, este necesară o etalonare prealabilă.

B. Metoda raportului canalelor

Solventul este marcat radioactiv. Această metodă folosește deplasarea spectrului de energie a fotonilor emiși de scintilator de către solut, care trebuie astfel să posede caracter de quencher. Efectul solutului se manifestă prin deplasarea maximului spectrului spre energii mai mici. Numărarea impulsurilor este împărțită pe două canale separate, care lucrează după principiul coincidenței. Raportul $K1/K2$ a numărului de impulsuri măsurate simultan de cele două canale în unitatea de timp, este o funcție de concentrație. Obținerea de rezultate corecte este dictată de asigurarea unei perfecte reproductibilități a condițiilor de lucru.

2. Instalația experimentală

Ansamblul experimental cuprinde 3 părți :

- instalația de producere a apei distilate, ultrapure, în două trepte ;
- instalația pentru cercetarea transferului de masă ;
- echipamentul electronic de măsurare, memorare, tipărire și înregistrare a datelor.

2.1. Instalația de distilare în două trepte

Rolul acesteia este de a produce apă distilată foarte pură, necesară pentru studiul transferului de masă fizic. Puritya avansată este cerută de influența puternică pe care substanțele tensioactive și alte impurități o au asupra vitezei transferului de masă.

Instalația este prezentată în figurile 1 și 2.

Apa impurificată provenită din instalația pentru cercetarea transferului de masă și care conține atât solutul transferat cât și eventuale urme de substanțe provenite din traseul de după zona de măsură, este pompată în vasul de înălțime (1), de capacitate 500 litri, confecționat din polietilenă. Din aceasta, apa trece în vasul de distilare (2), de capacitate

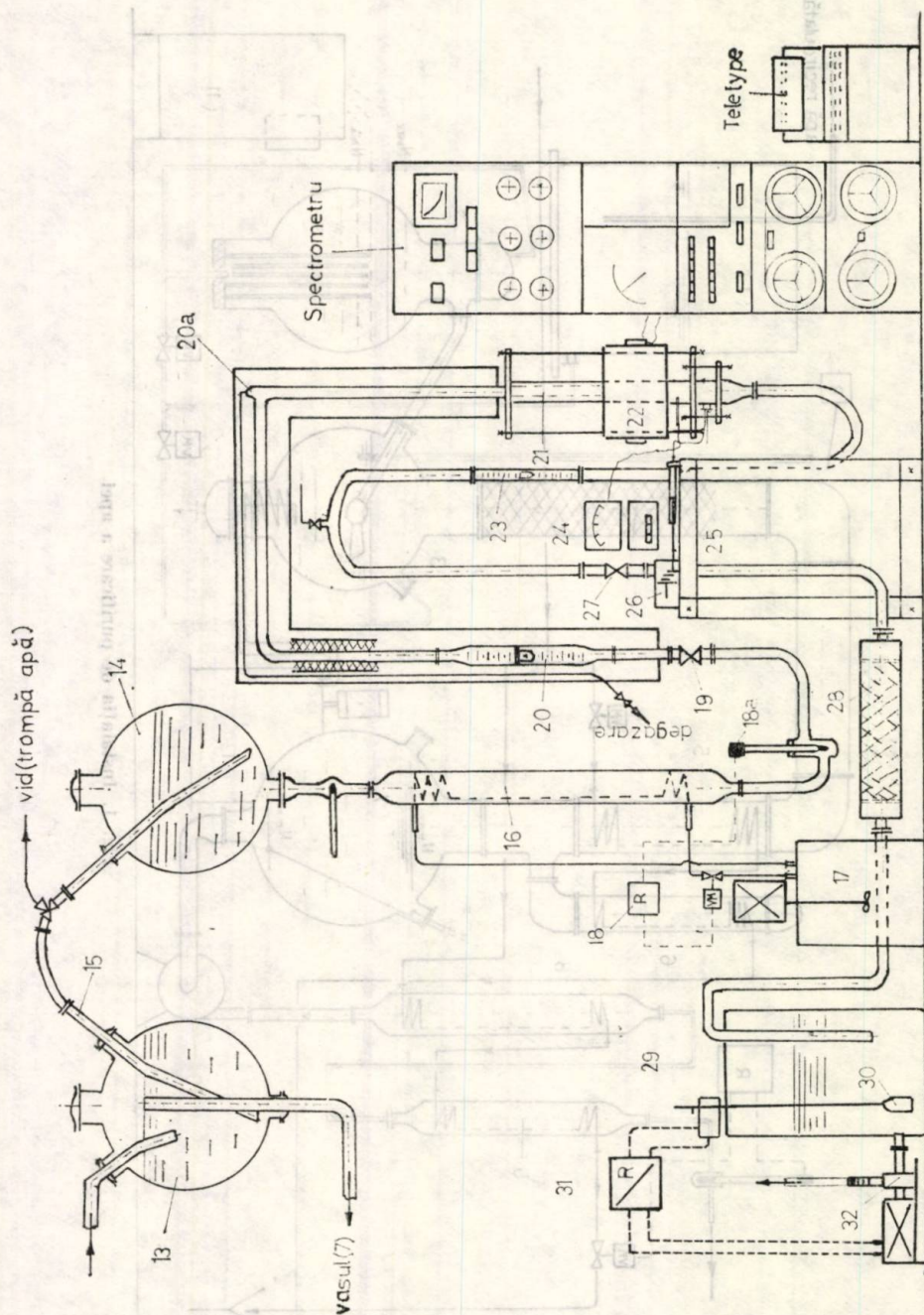


Fig. 2. Instalația pentru cercetarea cineticii transferului de masă

120 litri, în care se găsește încălzitorul electric, confecționat din elemente îmbrăcați în cămăși de oțel inoxidabil V 4 A, asamblați în 3 rezistențe montate în stea. Puterea totală a încălzitorului este de aproximativ 45 kW, ceea ce asigură un debit de 50 l/h, apă distilată. Deoarece puritatea obținută prin simpla distilare este considerată insuficientă, aburul rezultat din vasul (2) este injectat în vasul (3), care constituie treapta a doua a distilării. În acest vas se găsește o soluție alcalină de permanganat de potasiu, care la fierbere distruge oxidativ eventualele urme de impurități antrenate din vasul 2. Vasul (3), de capacitate 120 litri, are prevăzută o serpentină de încălzire, prin care circulă glicerină cu temperatura de 135°C., menținută constantă cu ajutorul unui termostat. Injectorul de sticlă este astfel construit, încât asigură o amestecare intensă a conținutului vasului. Căldura introdusă în treapta a doua compensează pierderile de căldură corespunzătoare, din motive funcționale și de securitate instalația nefiind izolată termic. Vaporii de apă rezultați din vasul (3) trec prin coloana de sticlă (4), cu diametrul interior 150 mm și 1,5 m înălțime și care este umplută cu inele Rasching din sticlă $10 \times 10 \times 1,5$. Condensarea este realizată cu ajutorul a două schimbătoare de căldură (5) și (6), cu suprafața totală de 0,8 m². Apa pură astfel obținută este colectată în vasul (7), cu capacitate de 130 litri. Deoarece condensatul nu poate fi răcit în schimbătoarele (5) și (6) decât până la 70°C, conținutul vasului (7) este preluat de o pompă centrifugă (10) confecționată din sticlă și teflon, trecut prin schimbătoarele de căldură (8) și (9) cu suprafața totală de 0,3 m², unde se răcesc până la temperatura prescrisă și trimis în vasul de înălțime (13), care aparține instalației de măsură. Surplusul este returnat prin preaplinul vasului (13) în vasul colector (7). Un debit al pompei de aproximativ 100 litri/h asigură o menținere constantă a temperaturii apei distilate la 25°C.

Pentru a corespunde scopurilor propuse, aparatele instalației de distilare sînt construite din sticlă borosilică. Instalația a fost complet automatizată.

2.2. Instalația pentru cercetarea transferului de masă

Apa distilată din instalația (1), pompată în vasul de înălțime (13), prevăzut cu preaplin, trece într-un al doilea vas de înălțime (14), care are rolul de liniștitor și degazator. Cele două vase au volumele de cca 30 și respectiv 40 litri, fiind amplasate la o înălțime de aproximativ 3 m deasupra solului. Trecerea apei din vasul (13) în (14) se realizează printr-un sifon (15), amorsat cu ajutorul unei trompe de apă care creează depresiune în vasul (14). În continuare, traseul cuprinde un schimbător de căldură (16), care servește termostatării fine, agentul termic fiind alimentat printr-un ventil de reglare magnetic, de la termostatul (17), în funcție de temperatura prescrisă de termometrul de contact din circuit (18). Înainte de a intra în zona de măsură traseul de conductă este construit în formă de U, pentru a asigura închiderea hidraulică a circuitului și a facilita degazarea acestuia. Porțiunea respectivă de conductă este izolată termic și optic. Pentru menținerea circuitului plin cu lichid, s-a montat robinetul de teflon (19). Pe traseu se mai aflau un rotametrul de control (20), un cap de acumulare și eliminare a bulelor de gaz (20-a), termocuple pentru măsurat temperatura.

După zona de măsură propriu-zisă, care va fi descrisă separat, urmează un rotametrul pentru reglajul debitului (23), un robinet de teflon pentru ajustarea fină a debitului (27) și filtrul (28) de absorbție a substanțelor radioactive, umplut cu cărbune activ. Lichidul dezactivat, dar impurificat cu substanța transferată și eventual alte urme, este acumulat în vasul colector (29), supravegheat de un traductor de nivel (30), care prin intermediul releului (31) acționează pompa centrifugă (32). Aceasta pompează lichidul în circuitul de distilare sau în vasul colector (7).

Instalația poate funcționa cu două circuite:

- A. instalația de distilare — instalație de măsură — instalație de distilare;
- B. vas colector (7) — instalație — vas colector (7).

Circuitul A s-a folosit atunci când s-a cercetat transferul de masă fizic, circuitul B în cazul utilizării unei soluții alcaline ca partener de reacție.

2.3 Zona de măsură

Zona de măsură propriu-zisă (fig. 3), constă dintr-un segment de conductă, în care se găsește o duză de sticlă, cu rolul de a produce un profil

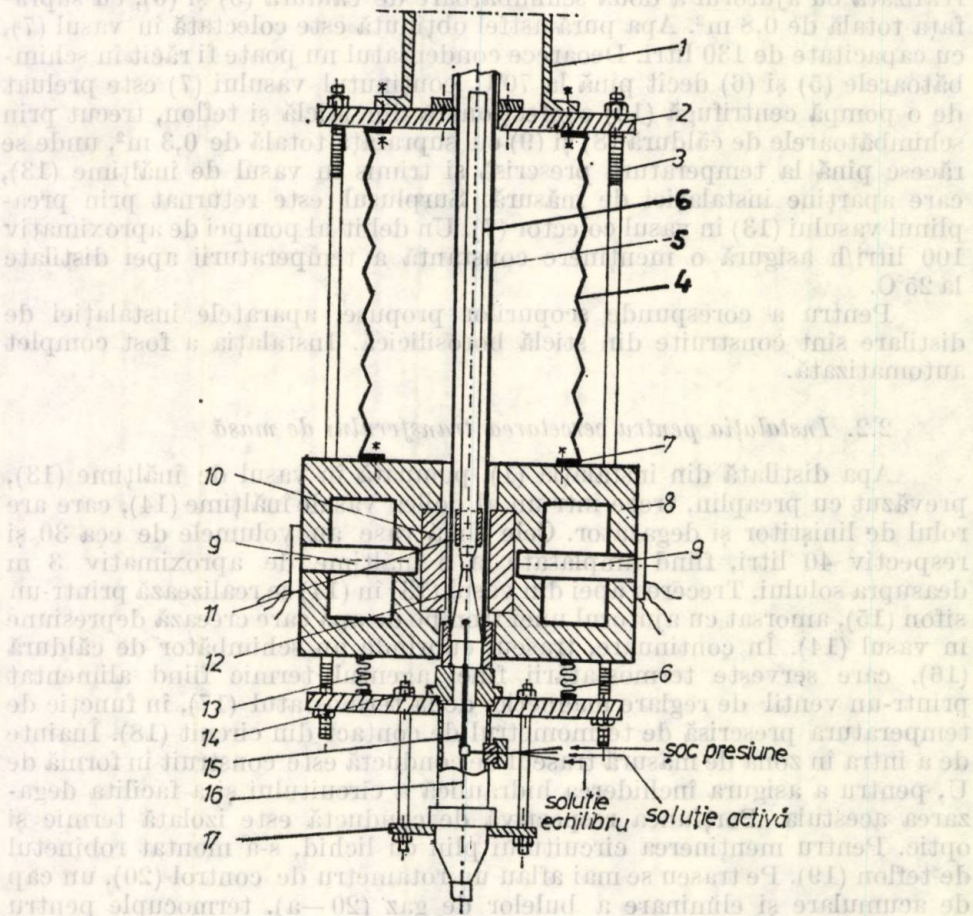


Fig. 3. Zona de măsură

de viteze invers, adică cu maxim la perete și pe cât posibil plat în masa principală, astfel încît o picătură să poată rămîne în echilibru pe mijlocul conductei, fiind împiedicată de a migra la perete. Menținerea picăturii într-o poziție centrală stabilă, reproductibilă, pe durată lungă (pînă la o oră), reprezintă condiția esențială a funcționării în bune condiții a metodei experimentale.

Indicațiile din fig. 3 reprezintă : (1) — manta tablă (protecție optică), (2) — flanșă metalică superioară susținere ansamblu, (3) — bare filetate pentru asamblare, (4) — manșon cauciuc elastic (protecție optică), (5) — tub transparent plexiglas, (6) — tub sticlă interior, (7) — flanșe prindere manșon cauciuc, (8) — bloc de măsură a scintilațiilor (poliamid negru), (9) — fotoamplificatori, (10) — piesă de cuplare optică, (11) — piesă uniformizare profil viteze, (12) — duză profil viteze, (13) — manșetă cauciuc inferioară, (14) — flanșă metalică inferioară, (15) — dispozitiv producere picături, (16) — piesă suport (V2A), (17) — flanșă susținere și etanșare.

Dispozitivul de producere a picăturii a fost construit să funcționeze în două variante :

a) formarea picăturii în soluția de echilibru, în acest mod se reduce transferarea unei cantități importante de solut în perioada de formare și desprindere a picăturii de capilară [5];

b) formarea picăturii direct în faza continuă.

Acest aranjament s-a folosit și la etalonare. Capilarele metalice pentru formarea picăturii și impulsului de presiune, se assemblează într-un tubușor metalic, care poate culisa într-o mufă elastică, în scopul aducerii picăturii (sferulei de etalonare) în poziția dorită.

Blocul de măsură a scintilațiilor a fost construit într-o nouă concepție, cu un avantaj esențial față de variantele anterioare ; fiind din material plastic (poliamid negru), poate fi ușor de manipulat, spre deosebire de blocul original, confecționat din plumb, care pune probleme grele sub acest aspect. Partea centrală a blocului conține o piesă din plexiglas. (10), care servea nu numai transmisiei luminii, dar și ghidajului acestuia pe tubul zonei de măsură, cu o toleranță de 0,5 mm. Lateral și opus, în bloc se montează fotoamplificatori, adecvați lungimii de undă a scintilatorului folosit (PPO). Pe blocul detector și cele două plăci s-au prins manșete pliabile din cauciuc, care servesc izolării optice a zonei de măsură.

2.4. Aparatura electronică de măsură

Pentru măsurarea scintilațiilor s-a utilizat o aparatură electronică complexă livrată de firma PACKARD INSTRUMENTS (spectrometrul TRICARB 3003).

Părțile componente principale ale spectrometrului sînt :

a) Unitatea de detecție.

Aceasta cuprinde cei doi fotoamplificatori, care sînt alimentați de la o sursă de înaltă tensiune, cuplați optic cu zona de măsură.

Pentru reducerea zgomotului măsurătorilor, cei doi fotoamplificatori au fost montați în „coincidență”. Aceasta înseamnă că vor fi prelucrate numai acele impulsuri care vor fi recepționate simultan. Ele vor fi sumate pentru obținerea unor amplitudini mai mari.

b) Măsurătorul de impulsuri.

Constă din trei canale, dintre care două sînt conectate la cei doi fotoamplificatori, iar al treilea pe circuitul de sumare. Ei fac posibilă măsurarea vitezei de descompunere a radioizotopului pe întreg spectrul de emisie β sau împărțirea spectrului de energie în zone, care ar corespunde cerințelor metodei raportului canalelor.

Modul special de funcționare al acestui aparat se distinge prin aceea că măsurătoarea este efectuată pe un interval de timp prestabilit (spre exemplu 1, 2 sau 5 secunde), la epuizarea căruia rezultatul este anulat și măsurarea este reluată. Rezultatele sînt afișate digital pentru canalul ales și automat înregistrate în memoria unității.

Aparatul dispune, pe lângă panoul de afișaj digital, de un display, care funcționează în timpul măsurătorilor, amplitudinea deplasării punctului luminos fiind o măsură a valorii măsurate. La întreruperea înregistrării, datele sînt afișate sub forma unor puncte luminoase, rezultînd astfel direct curba experimentală, viteza de descompunere — timp, pentru ambele canale, în coordonate normale sau logaritmice.

c) Sistemul de operare și memoria.

Această parte a aparaturii electronice execută instalarea și controlul măsurătorilor, funcționarea comutărilor automate și a displayului. Memoria cuprinde 4064 celule. Alocarea ei se poate face în întregime sau partiționat.

d) Unitatea de înregistrare a datelor.

Se dispune de trei posibilități de înregistrare fizică; bandă magnetică, bandă perforată de hîrtie, teletype.

Evaluarea erorilor de tehnică și a celor de metodă duc la o plajă de variație apreciată între 1 și 4,5%, limita superioară corespunzînd timpilor mici de măsură, limita inferioară la timpi lungi.

Eliminarea erorilor statistice conținute în mod natural în datele originale, s-a realizat prin tehnica de netezire a datelor experimentale [6]. Ea constă în recalcularea lor după o formulă de ajustare. În cazul de față s-a optat pentru ajustarea neliniară, cu un polinom de gradul 3 după 7 puncte echidistante.

S-a efectuat o ajustare repetată a datelor, astfel încît erorile să fie minimizate (în limita erorii date de formulă). Numărul de reajustări a fost între 6 și 10).

În vederea obținerii de valori pentru coeficienții momentani de transfer, datele ajustate au fost diferențiate. S-a utilizat o formulă de derivare de gradul doi cu șapte puncte.

Calculul de ajustare a datelor și derivare a fost programat pe calculatorul IMB-1130. În prealabil datele au fost perforate pe cartele, fiecare experiență putînd fi astfel prelucrată separat. Programul a inclus calculul variației concentrației în timp, a criteriilor Sherwood momentan și mediu, din date experimentale și conform unor modele teoretice.

Concluzii

1. Tehnica experimentală descrisă, care folosește metoda scintilațiilor lichizi, este destinată studiului cinetic al transferului de masă fizic și cu reacție chimică în sisteme dispuse lichid-lichid, la nivelul cel mai intim,

o picătură din ansamblul dispus. Se obțin astfel informații care pot fi utilizate în interpretarea datelor și proiectare pentru orice tip de aparat.

2. Se pot măsura variații rapide de concentrații în condiții în care transferul are un caracter nestaționar puternic, spre exemplu la formarea picăturilor, fără a întrerupe sau perturba procesul de transfer.

3. Se studiază transferul de masă din momentul formării picăturii, pînă la epuizarea solutului, reproducîndu-se pe o aceeași particulă toate etapele fenomenului.

4. Se pot asigura condiții hidrodinamice suficient de variate (numărul Reynolds particulă) atît pentru corelarea cineticii transferului de parametri dinamici, cît și identificarea unei posibile rezistențe interfaciale.

Rezultatele experimentale, comunicate într-o altă lucrare [7], au pus în evidență rolul important pe care rezistența interfacială o poate avea în viteza procesului eterogen, în cazul unui solut care prezintă asociații moleculare diferite în cele două faze, ca și în cazul unui solut care poate forma monostrat la interfața lichid-lichid.

BIBLIOGRAFIE

1. Mensting, N., Schügerl, K., Chem. Eng. Sci., 12, 1970, p. 837; 12, 1970, p. 991.
2. Otto, W., Streicher, R., Schügerl, K., Chem. Sci., 28, 1973, p. 1777.
3. Streicher, R., Schügerl, K., Chem. Sci., 32, 1977, p. 23.
4. Birks, J. B., The theory and practice of scintillation counting, Pergamon Press, 1964.
5. Thorsen, R., Terjessen, S. G., Chem. Eng. Sci., 17, 1962, p. 137.
6. Rumișinski, L. Z., Prelucrarea matematică a datelor experimentale, Ed. Tehnică, București, 1974.
7. Schügerl, K., Dimian, Al., Chem. Eng. Sci., 1979, în curs de apariție.

Radioisotopische Technique für die Untersuchung des unstationären Stoffaustausches in den heterogenen Flüssig/Flüssig Systemen

Es wird eine komplexe Laboranlage für die Untersuchung des unstationären Stoffaustausches zwischen einem freien schwebenden Tropfen und einer umströmenden Flüssigkeit ausführlich vorgestellt. Die Konzentration in Tropfen wird mittels der Technique der Flüssigscintillatoren gemessen.

The first of these is the fact that the American people are not generally educated in the principles of hygiene and sanitation. This is especially true in the case of the rural population, who are often ignorant of the most elementary facts of health and disease. The second is the fact that the American people are not generally educated in the principles of nutrition. This is especially true in the case of the rural population, who are often ignorant of the most elementary facts of health and disease. The third is the fact that the American people are not generally educated in the principles of exercise. This is especially true in the case of the rural population, who are often ignorant of the most elementary facts of health and disease.

The first of these is the fact that the American people are not generally educated in the principles of hygiene and sanitation. This is especially true in the case of the rural population, who are often ignorant of the most elementary facts of health and disease. The second is the fact that the American people are not generally educated in the principles of nutrition. This is especially true in the case of the rural population, who are often ignorant of the most elementary facts of health and disease. The third is the fact that the American people are not generally educated in the principles of exercise. This is especially true in the case of the rural population, who are often ignorant of the most elementary facts of health and disease.

C.Z. 547.315.2

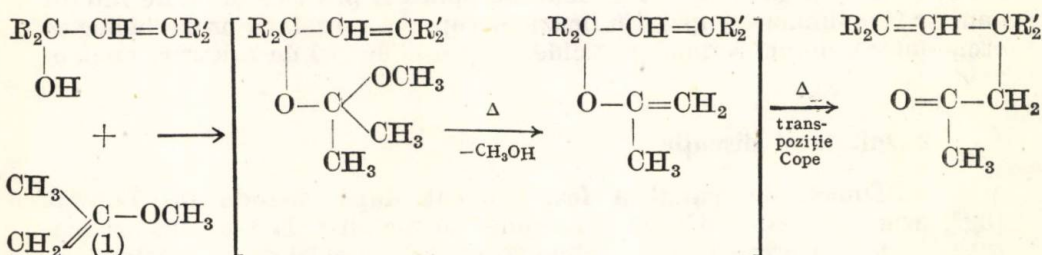
MTEODĂ DE LABORATOR PENTRU OBTINEREA IZOPROPENIL METIL ETERULUI

M. BANCIU, ANA POPESCU *

Se descrie o sinteză în două etape a izopropenil metil eterului (IME) cuprinzând piroliza 2,2-dimetoxipropanului (DMP) obținut din metanol și acetonă. Cetalizarea acetonei (până la 25 % conversie) s-a realizat într-o coloană cu schimbători de ioni acizi la -20° . Piroliza DMP pe un catalizator de Al_2O_3 —ALCOA de porozitate redusă dă randamentele maxime de IME la 350° . Piroliza DMP pe un catalizator cu porozitate mare (Al_2O_3 —PS 100) la 400° formează hexametilbenzen.

Introducere

Izopropenil metil eterul (IME) (1), este un eter vinilic reactiv, care a devenit în ultimul timp un intermediar de bază în sinteze de substanțe odorante, vitamine și compuși de tip prostaglandinic [1]. Reactivitatea sa, determinată de dubla legătură din moleculă, permite lungiri de catenă cu trei atomi de carbon, decurgând după schema : [1]



În această lucrare s-a urmărit obținerea izopropenil metil eterului printr-o metodă convenabilă la scară de laborator.

Alegerea metodei de sinteză

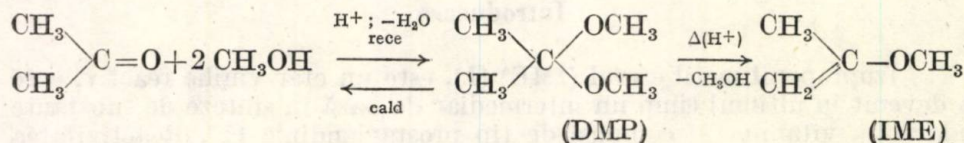
Literatura indică obținerea izopropenil metil eterului prin următoarele metode : a) descompunerea termică a 2,2-dimetoxipropanului (catalizatori fosfați acizi de Na sau Mg, anhidride organice, P_2O_5) [2a—c]; b) decarboxilarea acidului 3-metoxicrotonic [2d]; c) adiția metanolului la metil-acetilenă [2e]; d) dehidroclorurarea metoxi-cloropropanilor

Manuscris predat redacției la data de 1 noiembrie 1979

* Șef lucrări; Ing., Catedra Chimie organică și Tehnologie organică

[2f] și e) aditia diazometanului la metil-metoxicarbenă [2g]. Cu excepția primei metode, toate celelalte căi de sinteză ale IME necesită materii prime și/sau intermediari neuzuali și greu de obținut. 2,2-Dimetoxipropanul (DMP) necesar în prima metodă amintită se obține, după literatură prin: a) reacții de aditie ale metanolului la compuși cu legături multiple C—C cum ar fi: metilacetilena [3a], alena [3b] sau acetatul de izopropanil [3c] (toate acestea fiind substanțe greu accesibile); b) prin reacția acetonei cu ortoformiat de metil [3d] sau ortosilicat de metil [3e] (varianțe ce necesită mai multe etape de sinteză și reactanți dificil de manipulat ca: HCN, SiCl₄) sau c) prin reacția acetonei cu metanol [3f, g, h]. Această ultimă reacție, cetalizarea directă a acetonei cu metanolul în cataliză acidă (catalizatori HCl anhidru, schimbători de ioni Dowex) a fost descrisă numai relativ recent în literatură (1958), [3f], pînă de curînd considerîndu-se că „reacția cetonelor cu alcoolii decurge cu conversii atât de mici, (dacă nu deloc) încît nu prezintă nici o importanță”.

Pe baza datelor de mai sus s-a ales drept cale de sinteză a IME metoda care pornește de la acetonă și metanol, decurgînd prin intermediul 2,2-dimetoxipropanului (DMP);



Este interesant de menționat că, în afară de piroliza conducînd la IME, DMP și-a găsit recent numeroase aplicații practice de mare interes cum ar fi: eliminarea apei din benzine, vopsele, cerneluri, probe biologice etc., sinteza simplă a unor pesticide, izopropilidenări de zaharuri, nucleozide etc. [4].

Rezultate și discuție

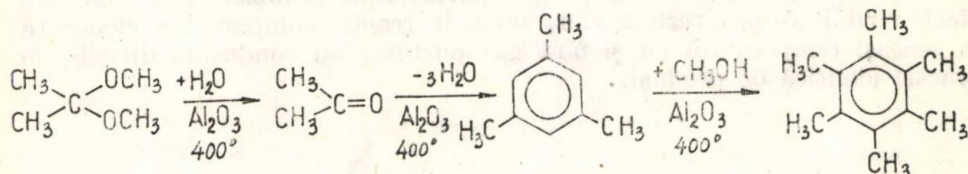
2,2-Dimetoxipropanul a fost obținut după metoda lui Loretăt [3g], prin cetalizarea directă a acetonei cu metanol, la temperaturi scăzute (−20°), în prezența unor schimbători de ioni acizi drept catalizatori. Purificarea a fost făcută prin distilare la presiune atmosferică; p.f. = 80°; randament 90%; conversia acetonei 25%.

DMP: Spectrul IR: (CCl₄; cm^{−1}): 1057i, 1080i, 1174i, 1186i, 1220i, 1265m, 1370i, 2829i, 2944i și 2992i. *Spectrul RMN* (CCl₄; δppm): 1,25 (singlet, 6H, CH₃); 3,1 (singlet, 6H, CH₃O—).

Piroliza DMP a fost realizată utilizînd drept catalizatori alumine acide. Instalația de piroliză a DMP cuprinde un tub de cuarț (l = 50 cm; Ø = 1 cm) introdus într-un cuptor electric compus din două zone: zona superioară, de preîncălzire, funcționînd ca vaporizator (t ~ 150°) și zona inferioară, de piroliză (temperatura, reglabilă între 200 și 600°, urmărită cu ajutorul unui termocuplu). Introducerea probei se face cu ajutorul unei pîlnii de picurare cu egalizator de presiune și cu ștuț pentru gaz inert. Vaporii formați în zona superioară a tubului de cuarț (umplută cu mici bucăți de cuarț) trec în zona de piroliză (umplută cu catalizator)

iar produșii gazeși de reacție se răcesc în zona finală a tubului de cuarț (răcire cu aer) apoi într-un răcitor-condensator serpentină, răcit cu agent frigorific. Produșii condensați se colectează într-un balon cu două gîturi, răcit în exterior.

Încercările de piroliză utilizînd drept catalizatori alumine acide de mare porozitate (PS 100) nu au indicat formarea de IME. La temperaturi mici (250—300°) produsul de reacție conține cantități importante de metanol și acetonă (formate desigur prin hidroliza DMP cu urmele de umiditate reținute probabil foarte puternic de alumina poroasă). La temperaturi mai mari (400°) se obține, cu o degajare importantă de căldură, ca produs principal de reacție *, *hexametilbenzen*, cu p.t. 165°, *spectru IR* (CCl_4 ; cm^{-1}): 1060 m, 1378s, 1460m, 2870m, 2925i și 3002m și *spectru RMN* (CCl_4 , δ , ppm): 2,15 (singlet), identice cu cele ale unei mostre autentice. Formarea acestui produs, în condițiile amintite, poate fi explicată prin condensarea bine cunoscută a acetonei la mezitilen (în cataliză acidă) urmată de metilarea acestuia cu radicali metil formați din metanol:



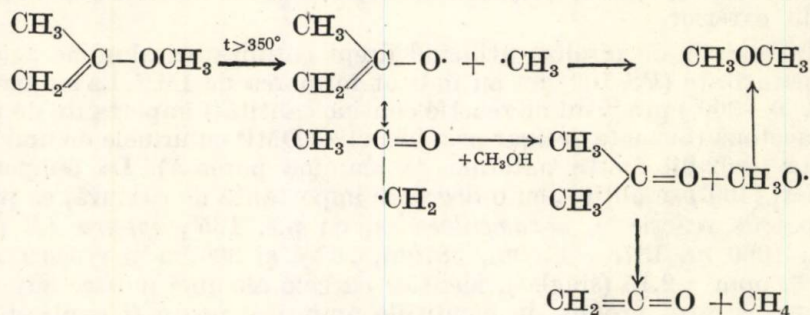
Mecanismul propus este sprijinit: a) de rezultatul unei reacții independente, în care s-a obținut hexametilbenzen prin piroliza peste același catalizator de Al_2O_3 poros PS 100 la 400°, a unui amestec de mezitilen și metanol și b) de unele date din literatură care indică formarea de hexametilbenzen la trecerea peste Al_2O_3 la 400° a vaporilor de fenol, crezol sau xilenol în amestec cu metanol [5a, b] sau a vaporilor unui amestec echimolecular de metanol și acetonă [5c].

A fost investigat în continuare un catalizator de Al_2O_3 — ALCOA cu porozitate foarte mică. Lucrînd cu catalizator proaspăt, la diferite temperaturi se obțin rezultatele reprezentate grafic în fig. 1a. În produșii de reacție *, analizați prin spectroscopie RMN, apare IME, în proporție de 30—35% (între 275—500°) alături de metanol, 40—50% (între 275—500°). Conversia DMP este bună chiar la temperaturi mici, 80% la 275°, ea crescînd la 90% la 500°. Se constată însă o uzură rapidă a acestui catalizator: după 5—6 pirolize conversia DMP scade simțitor (70% la 550°) diminuînd în mod corespunzător proporția de IME și metanol).

Lucrînd cu același catalizator, uzat (după 10—15 pirolize) se obține distribuția de produșii reprezentată grafic în fig. 1b. Se observă că procentul maxim de IME este de 26% și el apare la temperatura de 350°. Conversiile DMP sînt în acest caz mai mici, pentru aceleași valori ale temperaturii de piroliză. Creșterea procentului de acetonă (care în mod normal este o impuritate de 3—4% în DMP) simultan cu scăderea pro-

* Produșii gazeși de reacție, necondensabili la -20° nu au fost analizați.

centului de IME la temperaturi mai mari de 350° (v. fig. 1b) ar putea fi explicată prin mecanismul radicalic formulat mai jos (care poate căpăta o pondere crescută la temperaturi mai mari):



Formarea de cetenă, produs cunoscut al pirolizei acetonei, la temperaturi de cca 500° a putut fi pusă în evidență prin spectrul RMN ($\delta = 4,3$ ppm) precum și prin mirosul caracteristic.

Utilizarea argonului drept gaz purtător în pirolizele DMP nu are efect vizibil asupra rezultatelor, întrucât reacții comparative efectuate la aceeași temperatură cu și fără gaz purtător au condus la distribuție practic identică de produși.

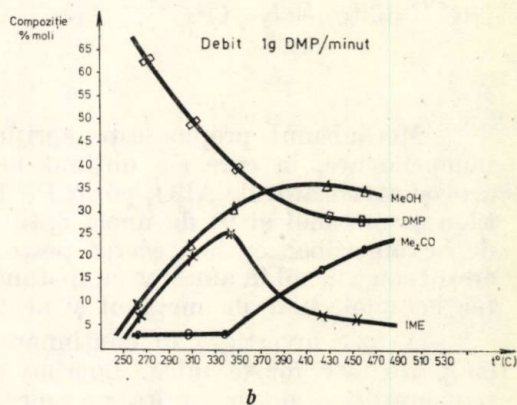
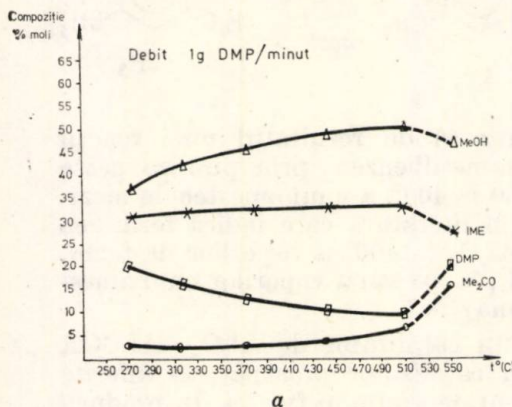


Fig. 1. Compoziția produșilor de piroliză ai DMP pe alumină de porozitate redusă (ALCOA); a) alumină proaspătă; b) alumină uzată.

Pentru izolarea preparativă a IME, produșii pirolizei DMP la 350° , condensați prin răcire la -20° , (randament 80% față de DMP; conversia DMP 54,5%) sînt distilați la presiune atmosferică, obținîndu-se IME, p.f. $38^{\circ}-40^{\circ}$, cu o puritate de 90–95%; randament 50% față de DMP convertit. *Spectrul RMN* (CCl_4 ; δ ppm): 1,8 (singlet; 3H, CH_3); 3,52 (singlet; 3H, CH_3-O); 3,8 (singlet; 2H, $\text{CH}_2=$). Dimetoxipropanul nereacționat poate fi utilizat, după distilare, la o nouă piroliză.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Saucy, R. Marbet, *Helv. chim. Acta*, 50, 1159, 2094 (1967); D. J. Faulkner, M. R. Persen, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3243; D. Bruce, R. C. Cooksen, H. A. Davis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1973, 2634.

2. a) I. N. Nazarov, S. M. Makin, B. K. Kruptsov, V. A. Mironov, *Zhur. Obschei Khim.*, **29**, 111 (1959); b) M. S. Nesman, M. C. Vanderzwan, *J. Org. Chem.*, **38**, 2910 (1973); c) H. P. Crooker, R. H. Hall, *J. Chem. Soc.*, **51**, 2052 (1955); d) W. J. Le Noble, P. J. Cream, *J. Org. Chem.*, **27**, 3875 (1962); e) M. F. Shostakovski, E. P. Grucheva, *Zhur. Obschei Khim.*, **23**, 1153 (1953); f) *brev. brit.*, 1,004,809 (1965); cf. *Chem. Abstr.*, **63**, 17902 (1965); g) P. C. Casey, S. H. Bertz, T. J. Burkhardt, *Tetrahedron Letters* **1973**, 1421.
3. a) D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1384 (1934); b) E. U. Elan, R. H. Hasek, *brev. amer.*, 2,875,252 (1959); cf. *Chem. Abstr.*, **53**, 12180 (1959); c) W. J. Croxall, H. T. Neher, *brev. amer.*, 2,490,337 (1949); cf. *Chem. Abstr.*, **44**, 7867 (1950); d) L. Claisen, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **31**, 1010 (1898); e) B. Helferich, J. Hansen, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **57**, 795 (1924); f) J. H. Brown, N. B. Lorette, *brev. amer.*, 2,827,494 (1958); cf. *Chem. Abstr.*, **52**, 14655 (1958); g) N. B. Lorette, W. L. Howard, J. H. Brown, *J. Org. Chem.*, **24**, 1731 (1959); h) R. M. Waters, J. M. Lee, *brev. amer.*, 2,837,575 (1958); cf. *Chem. Abstr.*, **52**, 16204 (1958).
4. J. F. Wood, C. H. Hopkins, *brev. amer.*, 2,878,109 (1959); cf. *Chem. Abstr.*, **53**, 13573 (1959); C. E. Pawlaschi, *brev. amer.*, 3,639,445 (1972); cf. *Chem. Abstr.*, **76**, 85419 (1972); A. Hasegawa, H. G. Fletcher, *Carbohydr. Res.*, **29**, 209 (1973).
5. a) N. M. Cullinane, S. J. Chard, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 821; b) E. Briner, *Helv. chim. Acta*, **7**, 1049 (1924); c) H. Reckleben, J. Scheiber, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **46**, 2363 (1913).

A Laboratory Method for Synthesis of Isopropenyl methyl ether

A two-step synthesis of isopropenyl methyl ether (IME) including the pyrolysis of 2,2-dimethoxypropane (DMP) obtained from methanol and acetone is described. The ketalisation of acetone (up to 25 % conversion) was performed in an acidic ion exchanger column at -20° . The pyrolysis of DMP over low-porous ALCOA- Al_2O_3 catalyst affords the maximum yields of IME at 350° . The pyrolysis of DMP over a high porous PS 100 Al_2O_3 catalyst at 400° affords hexamethylbenzene.

METALURGIE

C.Z. : 669.14.018

STUDIUL ASUPRA POSIBILITĂȚILOR DE ÎNLOCUIRE A OȚELURILOR RAPIDE CU ELEMENTE DE ALIERE DEFICITARE CU OȚELURI RAPIDE IEFTINE ȘI CU PERFORMANȚE ANALOAGE

M. URSACHE, M. BANE, GEORGETA COȘMELEAȚĂ*

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor privind posibilitățile de utilizare a unor noi mărci de oțeluri rapide, ieftine și cu performanțe similare celor cu elemente de aliere deficitare.

Cercetările au urmărit determinarea proprietăților fizico-mecanice ale oțelurilor rapide Rp3 și Rp5, comparativ cu cele din mărcile M₂ tip 2, M₇ și M₅₂.

1. Generalități

Oțelurile rapide utilizate în prezent, în proporție de cca. 80%, la confecționarea sculelor așchietoare sînt oțeluri bogat și complex aliate în special cu elemente formatoare de carburi (Cr, Mo, W, U) și uneori și cu cobalt.

Alierea masei de bază cu elemente amintite, precum și prezența cadruilor aliate, asigură oțelurilor, stabilitate structurală, duritate mare (care se menține pînă la cca. 550 — 600°C), rezistență la uzură deci duralitatea scisului sculei, în procesul de așchiere.

Urmărindu-se obținerea unor oțeluri rapide cu performanțe superioare, s-a intervenit adesea asupra compoziției chimice.

Cea mai importantă modificare în compoziția acestor oțeluri, determinată și de condițiile celui de-al doilea război mondial, cînd W era deficitar, a fost înlocuirea parțială sau totală a W cu Mo.

Raportul de înlocuire Mo/W indicat este 1 — 1,6/2.

Oțelurile cu molibden se împart în două categorii :

- oțeluri molibden (cu 8—9% Mo și 2% W);
- oțeluri wolfram-molibden (cu 5% Mo și 6% W).

Utilizarea Mo în compoziția oțelurilor rapide, ca înlocuitor al W, a fost posibilă datorită proprietăților fizice asemănătoare pe care le au aceste două elemente, Mo este de două ori mai carburigen decît W, dar carburile de Mo (Mo₂C) au o densitate mai mică (1800 Kg/mm²), față de carburile de wolfram (W₂C = 3000 Kg/mm²) și sînt mult mai fine, ceea ce conferă oțelurilor un punctaj mai mic al segregăției de carburi, precum și valori superioare ale senacității.

Manuscris predat redacției la data de 4 februarie 1980

* Șef lucrări dr. ing. ; Asistent ing. ; Asistent ing. Catedra Metalurgie fizică

Pentru ca sculele așchietoare să aibă un bun randament în exploatare oțelul din care sînt confecționate trebuie să se caracterizeze și prin proprietăți superioare de rezistență la uzură și stabilitate la cald.

Pentru realizarea acestor deziderate s-a recurs la mărirea conținutului de carbon cu cca 0,2% (marca HCM₂ față de Rp₅, precum și seria oțelurilor „super hard”).

2. Cercetări experimentale

Obiectul cercetărilor, din lucrarea de față, constau în analiza proprietăților fizico-mecanice ale oțelurilor rapide din mărcile Rp₃ și Rp₅ comparativ cu cele din mărcile M₂ tip 2, M₇ și M₅₂ (tabelul 1), pentru a fi înlocuite cu acestea.

Tabelul 1

MARCA		Compoziția chimică									
AI SI	STAS	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	W	V	Co
T ₁	Rp ₃	0,75	0,45	0,30	0,02	0,02	4,00	0,6	18	1,0	—
M ₂	Rp ₅	0,85	0,43	0,47	0,01	0,90	4,00	5,00	6,25	2,00	—
M ₂ tip 2	Rp5x	0,95	0,43	0,47	0,009	0,009	3,95	5,34	6,39	1,92	—
M ₇	—	0,97	0,40	0,38	0,017	0,023	3,83	8,55	1,97	1,92	—
M ₅₂	—	0,94	0,34	0,29	0,015	0,011	3,60	5,0	1,65	1,13	—

Analizele și încercările efectuate asupra oțelurilor rapide, avînd compoziția chimică din tabelul 1, au fost:

- puritate microscopică;
- determinarea segregăției de carburi;
- determinarea granulației austenitice;
- determinarea durității în stare caldă;
- determinarea durității în stare revenită;
- determinarea stabilității la cald.

2.1. Puritate microscopică

În tabelul 2 sînt prezentate determinările de incluziuni nemetalice făcute conform STAS 5949—79

Tabelul 2

Marca de oțel AISI	Locul de prelevare a suprafeței	Punctajul maxim de incluziuni nemetalice pe timpuri de incluziuni				Suma punctatului pe același cîmp
		Sulfuri S	Oxizi OL+OP	Silicați SF+SL+SN	Nitruri MT+NT	
T ₁	întreaga suprafață	1,0	0,5	3,5	0	4,0
M ₂	„	0	1,0	1,5	0	2,5
M ₂ tip 2	„	1,0	1,0	1,0	0	3,0
M ₇	„	1,0	0,5	2,0	0	4,0
M ₅₂	„	0	1,0	2,0	0	3,0

În literatura de specialitate se indică drept punctaj maxim, indiferent de timpul de incluziuni 2,5 (după ASTM).

Punctajul după ASTM pentru aceeași mărime de incluziune, este cu un punct mai scăzut pentru oxizi și sulfuri și cu aproximativ 2 puncte pentru silicați, față de STAS.

2.2 Segregații de carburi

Pentru aprecierea segregației de carburi s-au folosit scările etalon din STAS 7382 — 78. Determinările s-au făcut pe probe longitudinale tratate termic prin călire la temperatura optimă pentru fiecare marcă de oțel și revenite la temperatura de 690°C/60' C.

Rezultatele sînt redade în tabelul 3.

Tabelul 3

Marca de oțel AISI	Locul de prelevare	Punctaj conform STAS
T ₁	întreaga suprafață	4—5
M ₂	"	4c
M ₂ tip 2	"	3c
M ₇	"	3—4B
M ₅₂	"	3B

2.3 Determinarea mărimii grăuntelui austenic după metoda Snyder — Graff

Rezultatele determinărilor pe probe călite la diverse temperaturi sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Marca de oțel AISI	Durata de imersiune	Temperatura de călire, °C								
		1120	1140	1160	1180	1200	1220	1240	1260	1280
T ₁	1 min	—	—	—	—	—	17	15	15	11
	2 min	—	—	—	—	—	16	14	14	10
	4 min	—	—	—	—	—	14	14	15	7
M ₂	1 min	—	—	—	18	16	14	12	9	—
	2 min	—	—	—	17	15	13	10	8	—
	4 min	—	—	—	16	12	10	8	6	—
M ₂ tip 2	1 min	—	—	24	17	15	11	9	—	—
	2 min	—	—	20	16	14	10	6	—	—
	4 min	—	—	17	15	10	8	—	—	—
M ₇	1 min	—	—	25	22	13	12	9	—	—
	2 min	—	—	21	15	12	11	6	—	—
	4 min	—	—	20	13	12	6	5	—	—
M ₅₂	1 min	16	13	10	6	6	—	—	—	—
	2 min	15	13	9	6	5	—	—	—	—
	4 min	14	12	8	5	4	—	—	—	—

Domeniul recomandat de călire, ținând seama că indicele Snyder — Graff trebuie să fie cuprins între 12 și 12 rezultă :

T_1	1220—1260 (interval de călire 40°C)
M_2	1190—1220 (interval de călire 30°C)
M_2 tip 2	1190—1210 (interval de călire 20°C)
M_7	1180—1210 (interval de călire 30°C)
M_{52}	1120—1145 (interval de călire 25°C)

2.4 Determinarea durității

În tabelul 3 sînt prezentate valorile de duritate HKC, determinate pe probe călite la temperatura de austenitizare și pe probe călite și triplu revenite.

Tabelul 5

Marca de oțel	Călire de la °C	Duritatea HKC după călire	Duritate HKC după călire și revenire de (3 × 60') la 550 °C
T_1	1260 °C/ulei	62	65
M_2	1210 °C/ulei	63	65,5
M_2 tip 2	1200 °C/ulei	65	66
M_7	1200 °C/ulei	63	65
M_{52}	1140 °C/ulei	62	54,5

2.5 Determinarea stabilității la cald

Pentru mărcile de oțel care fac obiectul lucrării s-a determinat duritatea HKC, pe cîte 6 probe de $\varnothing 15 \times 15$ min., călite în ulei și triplu revenite (la temperatura de revenire corespunzătoare pentru fiecare marcă)-Probele împărțite în două grupe au fost apoi revenite suplimentar timp de 4 ore la 620°C și respectiv 640°C.

Rezultatele se găsesc în tabelul 6

Tabelul 6

Marca de oțel	Valorile de duritate HKC după revenire de la	
	620 °C	640 °C
T_1	60	56
M_2	61,0	58,5
M_2 tip 2	61,0	58,5
M_7	60,2	56,5
M_{52}	59,6	55

Concluzii

1. Experimentările de laborator au permis să se verifice că mărcile respective de comparație (propușe pentru a înlocui oțelul T_1 și M_2) pot realiza performanțe la nivelul indicat în standarde și literatura de specialitate.

2. Gama experimentărilor trebuie extinsă, determinându-se toate caracteristicile de material (în special pentru M_{52} , care este cel mai ieftin).

3. Este necesar ca verificările efectuate să fie completate cu experimentări de punere în operă la fabricarea sculelor și de încercare a acestora la așchiere.

BIBLIOGRAFIE

1. *John T. Berry*, High performance, high hardnese, high speed steel
2. *H. Heron*, Utilizarea noilor oțeluri rapide
3. *Ju.A. Gheler*, Stali 1/73 pag. 63
4. *Hirsch, Child, Lowe*, High speed steel technology

Study over the Possibility of Replacement of the Tool Steel which Have Deficient Alloy Elements with Cheap Tool Steels and which Have Similar Performances

Into the work are presented the results of the researches regarding the possibilities of use of some new marks of cheap tool steels which have similar performances, to those with deficient alloy elements.

The researches intend to determine the physical-mechanical properties of the tool steels Rp3 and Rp5 in comparison with the marks M_2 type 2, M_7 and M_5



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice :

„Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” și „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
ROMÂNIA**

Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie

1980 DEC 1 9

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE — METALURGIE

**TOMUL XLII NUMĂRUL 2 ANUL 1980
APRILIE — Iunie**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct), Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România ; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România ; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific) ; Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu* ; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru* ; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald* ; Prof. dr. *Ion Grădișteanu* ; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan* ; Prof. ing. *Jean Moncea* ; Academician *Eca-terina Ciorănescu Nenitescu* ; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean* ; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu* ; Prof. dr. ing. *Ion Popescu* ; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi* ; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu* ; Prof. dr. *Octavian Stănășilă* ; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*. Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 14.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



MATEMATICĂ

I. Drăghicescu

Asupra unei teoreme referitoare la legea numerelor mari 3

M. Geanău

La catégorie des objets groupes abéliens dans un topos élémentaire est une catégorie abélienne 9

FIZICĂ

C. P. Cristescu, I. M. Popescu, A. M. Preda, M. I. Cilea

Excitation of Cd II Lines in a Brush Hollow Cathode Discharge 21

V. L. Fara, R. Grigorescu, D. Cegan

Modelul dinamic al unei instalații solare pentru încălzirea apei menajere. Influența selectivității asupra parametrilor săi de funcționare 29

CHIMIE

Rodica Vilcu, Florica Irinei, Aura Gref, Rodica Condei

Termodinamica soluțiilor concentrate de electroliți. I. Coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în sisteme ternare din măsurători de solubilitate 39

E. Segal, P. Popescu

Reducerea oxidului de nichel pe suport nereductibil. 1. Model pentru reducerea oxidului de nichel pe suport 47

D. Negoiu, Ileana Serban

Stereochimia unor combinații complexe ale iridiului și rodiului cu tribenzilarsina 55

Elena Ghimici, Cristina Mandravel

Studiul fizico-chimic al complexării de tip donor-acceptor în sistemul di-p-tolil-seleniură-iod (II) 63

Belarisa Popescu, V. Brinzoi, O. Radovici

Coroziunea zincului în soluții concentrate de NaOH în prezența unor inhibitori catodici 67

D. Costache

Fotoliza apei folosind electrozi de oxid de tantal 75

INGINERIE CHIMICĂ

Cornelia Bejan, Gherghina Tudorache, Irina Ionescu, Ioana Jitaru, Cornelia Guran, Irina Constantinescu, Ludmila Seceleanu, V. Mărculețiu

Contribuții la obținerea bromului din apa de mare. I. 81

Ligia Stoica

Separarea prin flotație a detergentului nelonic triton X-100 existent în ape reziduale 89

METALURGIE

D. Chircă, M. Bane, Georgeta Coșmeleață

Cercetări în vederea stabilirii condițiilor de tratament termic ale bronzurilor cu aluminiu și fier 97

I. Ripoșan, M. Iliescu

Optimizarea compoziției chimice a fontelor înalt aliate cu nichel, tip Nirezist 103

C.Z. 519.2

ASUPRA UNEI TEOREME REFERITOARE LA LEGEA NUMERELOR MARI

INOGENȚIU DRĂGHICESCU *

Se dă o extindere a teoremei 11, Cap. IX din [1], înlocuind condiția ca șirul $(b_n)_{n \in N^*}$ să fie crescător și nemărginit, printr-o condiție mai slabă.

Această extindere se dă cu ajutorul unei generalizări a lemei lui Kronecker realizată înlocuind condiția ca șirul $(b_n)_{n \in N^*}$ să fie crescător și nemărginit prin condiția de existență a unui șir $(a_n)_{n \in N^*}$ crescător și nemărginit astfel că șirul

$$\left(\frac{b_{n+1} - b_n}{a_{n+1} - a_n} \right)_{n \in N^*} \text{ să fie convergent.}$$

În același timp se dă o nouă formă teoremelor 12, 13, Cap. IX din [1].

Scopul acestei lucrări este de a da o generalizare a teoremei 11, Cap. IX din [1], înlocuind condiția ca șirul $(b_n)_{n \in N^*}$ să fie crescător și nemărginit printr-o condiție mai slabă.

1. TEOREMA Fie $(\zeta_n)_{n \in N^*}$ un șir de variabile aleatoare independente. Fie $(g_n)_{n \in N^*}$, $g_n \in L^1(\forall) n \in N^*$ un șir de funcții pozitive, pare, nedescrescătoare pentru $x > 0$, astfel încît oricare ar fi $n \in N^*$, funcțiile

$$x \rightarrow \frac{x}{g_n(x)} \text{ sînt nedescrescătoare pentru } x > 0.$$

Dacă $(b_n)_{n \in N^*}$ este un șir de numere pozitive astfel încît :

$$1. \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{M[g_n(\zeta_n)]}{g_n(b_n)} < \infty \quad (1)$$

2. există un șir $(a_n)_{n \in N^*}$ crescător și nemărginit astfel încît

$$\text{există } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_{n+1} - b_n}{a_{n+1} - a_n} \text{ și este finită} \quad (2)$$

atunci

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=1}^n \xi_k}{a_n} = 0 \text{ a.s.} \quad (3)$$

Demonstrația este analoagă celei din [1] și se bazează pe următoarea generalizare a lemei lui Kronecker.

LEMA Fie șirurile $(x_n)_{n \in N^*}$, $(a_n)_{n \in N^*}$ și $(b_n)_{n \in N^*}$ de numere reale astfel încît :

a) seria $\sum_{k=1}^{\infty} x_k$ este convergentă;

b) șirul $(a_n)_{n \in N^*}$ este crescător și nemărginit;

c) există $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_{n+1} - b_n}{a_{n+1} - a_n} = l$ și este finită.

Atunci șirul $\left(\frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n b_k x_k \right)_{n \in N^*}$ este convergent și

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n b_k x_k = 0 \quad (4)$$

Demonstrația lemei

Notăm $S_{n+1} = \sum_{k=1}^n x_k$ (luînd $S_1 = 0$), $c_k = b_k - b_{k-1}$ $k = 1, 2, \dots$ (luînd $b_0 = 0$) și fie $S = \lim_{n \rightarrow \infty} S_n$.

Atunci vom avea

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n b_k x_k &= \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n b_k (S_{k+1} - S_k) = \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n (b_k S_{k+1} - b_k S_k) = \\ &= \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n [b_k S_{k+1} - (c_k + b_{k-1}) S_k] = \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n [(b_k S_{k+1} - b_{k-1} S_k) - c_k S_k] = \\ &= \frac{1}{a_n} \left(n S_{n+1} - \sum_{k=1}^n c_k S_k \right) = \frac{b_n}{a_n} S_{n+1} - \frac{y_n}{a_n} \text{ unde } y_n = \sum_{k=1}^n c_k S_k. \end{aligned}$$

Dar

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{y_{n+1} - y_n}{a_{n+1} - a_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{c_{n+1} S_{n+1}}{a_{n+1} - a_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_{n+1} - b_n}{a_{n+1} - a_n} S_{n+1} = l \cdot S$$

și conform lemei lui Stolz vom avea $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_n}{a_n} = l$, încît rezultă că

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n b_k x_k = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{b_n}{a_n} S_{n+1} - \frac{y_n}{a_n} \right) = l \cdot S - l \cdot S = 0$$

Demonstrația teoremei

Fie $x \rightarrow F_n(x)$ funcția de repartiție a variabilei aleatoare ξ_n , ($\forall$) $n \in N^*$.

Definim

$$\eta_n = \begin{cases} \xi_n & \text{dacă } |\xi_n| < b_n \\ 0 & \text{dacă } |\xi_n| \geq b_n \end{cases}$$

Deoarece g_n sînt pare și nedescrescătoare atunci $\frac{g_n(x)}{g_n(b_n)} \geq 1$ pentru $|x| > b_n$ și prin urmare vom avea

$$\begin{aligned} P(\{|\xi| > b_n\}) &= \int_{|x| > b_n} dF_n(x) \leq \int_{|x| > b_n} \frac{g_n(x)}{g_n(b_n)} dF_n(x) \leq \frac{1}{g_n(b_n)} \int_{|x| > b_n} g_n(x) dF_n(x) \leq \\ &\leq \frac{1}{g_n(b_n)} \int_{\mathbb{R}} g_n(x) dF_n(x) = \frac{M[g_n(\xi_n)]}{g_n(b_n)} \end{aligned}$$

deci

$$P\left(\left\{\left|\frac{\xi_n}{b_n}\right| \geq 1\right\}\right) \leq \frac{M[g_n(\xi_n)]}{g_n(b_n)} \quad (5)$$

Din (1) și (5) obținem

$$\sum_{n=1}^{\infty} P\left(\left\{\left|\frac{\xi_n}{b_n}\right| > 1\right\}\right) < \infty \quad (6)$$

Ținînd seamă că funcțiile g_n sînt pare, iar $x \rightarrow \frac{x}{g_n(x)}$ sînt nedescrescătoare pentru $x > 0$, deducem pentru $|x| < b_n$

$$\frac{x}{g_n(x)} \leq \frac{b_n}{g_n(b_n)}; \quad \frac{x}{b_n} \leq \frac{g_n(x)}{g_n(b_n)} < 1; \quad \frac{x^2}{b_n^2} \leq \frac{g_n^2(x)}{g_n^2(b_n)} < \frac{g_n(x)}{g_n(b_n)}$$

și obținem

$$\leq x \frac{b_n}{g_n(b_n)} g_n(x); \quad x^2 \leq \frac{b_n^2}{g_n(b_n)} g_n(x) \quad (7)$$

închis, vom avea

$$M[\gamma_n^2] = \int_{|x| < b_n} x^2 dF_n(x) \leq \frac{b_n^2}{g_n(b_n)} \int_{|x| < b_n} g_n(x) dF_n(x) \leq \frac{b_n^2}{g_n(b_n)} M[g_n(\xi_n)]$$

adică

$$M\left[\frac{\gamma_n^2}{b_n^2}\right] \leq \frac{M[g_n(\xi_n)]}{g_n(b_n)} \quad (8)$$

Utilizînd din nou (1) obținem

$$\sum_{n=1}^{\infty} M\left[\frac{\gamma_n^2}{b_n^2}\right] < \infty \quad (9)$$

Conform primei inegalități din (7) avem

$$|M[\gamma_n]| = \left| \int_{|x| < b_n} x dF_n(x) \right| \leq \frac{b_n}{g_n(b_n)} M[g_n(\xi_n)]$$

sau

$$\left| M\left[\frac{\gamma_n}{b_n}\right] \right| \leq \frac{M[g_n(\xi_n)]}{g_n(b_n)} \quad (10)$$

Din (1) și (10) rezultă că

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left| M\left[\frac{\gamma_n}{b_n}\right] \right| < \infty \quad (11)$$

Relațiile (6), (9) și (11) ne arată că sînt îndeplinite condițiile din teorema celor trei serii și prin urmare $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi_n}{b_n}$ converge. Aplicînd lema rezultă că

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n \xi_k = 0 \text{ a.s.}$$

Consecințe Teoremele 12 și 13 Cap. IX din [1] pot fi modificate astfel :

2. TEOREMA Dacă $(\xi_n)_{n \in N^*}$ este un șir de variabile aleatoare independente și $(b_n)_{n \in N^*}$ un șir de numere pozitive îndeplinind condiția (2) și avem

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{M[|\xi_n|^p]}{b_n^p} < \infty \text{ pentru } 0 < p < 1$$

atunci

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n \xi_k = 0 \text{ a.s.}$$

Rezultatul acesta se obține considerînd în teorema 1 funcțiile g_n definite prin $g_n(x) = |x|^p$ unde $0 < p < 1$.

3. **TEOREMA** Dacă $(\xi_n)_{n \in N^*}$ este un șir de variabile aleatoare independente astfel încît $M[\xi_n] = 0$, iar $(b_n)_{n \in N^*}$ este un șir de numere pozitive care satisface condiția (2) și

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{M[|\xi_n|^p]}{b_n^p} < \infty \text{ unde } 1 \leq p \leq 2$$

atunci

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{a_n} \sum_{k=1}^n \xi_k = 0 \text{ a.s.}$$

Acest rezultat se pune în evidență prin faptul că, potrivit teoremei 9 Cap. IX din [1], teorema 1 rămîne valabilă și în cazul cînd funcțiile $x \rightarrow g_n(x)$ nu sînt nedescrescătoare, dar sînt îndeplinite condițiile ca funcțiile $x \rightarrow \frac{x}{g_n(x)}$ și $x \rightarrow \frac{g_n(x)}{x^2}$ să nu fie crescătoare în domeniul $x > 0$, iar $M[\xi_n] = 0$.

BIBLIOGRAFIE

1. V. V. Petrov, Summi nezavisimih sluciainih velicin, Iz. Nauka Moskva, 1972.
2. Ciucu G., Tudor C., Probabilități și procese stocastice, Ed. Acad. R.S.R., București, 1976.
3. Cuculescu I., Curs de calculul probabilităților, Tip. Univ. București, 1976.
4. Iosifescu M., Mihoc Gh., Theodorescu R., Teoria probabilităților și statistică matematică, Ed. Tehnică, București, 1966.

Sur un théorème concernant la loi des grands nombres

On donne une extension du théorème 11, Chap. IX, de [1] en remplaçant la condition que la suite $(n_n)_{n \in N^*}$ soit croissante et nonbornée par une condition plus faible.

Cette extension est réalisée à l'aide d'une généralisation de la lemme de Kronecker donnée en remplaçant la condition que la suite $(b_n)_{n \in N^*}$ soit croissante et nonbornée par la condition d'existence d'une suite $(a_n)_{n \in N^*}$ croissante et nonbornée telle que la suite $\left(\frac{b_{n+1} - b_n}{a_{n+1} - a_n} \right)_{n \in N^*}$ soit convergente.

En même temps on donne une nouvelle forme aux théorèmes 12, 13, Chap. IX de [1].



C.Z. 512.864.3

LA CATÉGORIE DES OBJETS GROUPES ABÉLIENS DANS UN TOPOS ÉLÉMENTAIRE EST UNE CATÉGORIE ABÉLIENNE

MIRCEA GEANĂU*

Le but de cette ouvrage est de généraliser un résultat connu pour la catégorie des groupes abéliens dans le topos des ensembles. L'importance de ce théorème résulte du fait qu'il permet l'abord de l'algèbre omologique dans la catégorie des objets groupes abéliens dans un topos élémentaire.

Définition. On appelle topos élémentaire, une catégorie $\mathcal{E}$ qui vérifie les suivantes conditions :

(i) $\mathcal{E}$ a des limites projectives finies $\Leftrightarrow \mathcal{E}$ a des produits fibrés et un objet final e .

(ii) Pour tout objet X on a un foncteur exponentiel $(-)^X : \mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}$ qui est adjoint à droite au foncteur $(-) \times X$.

(iii) $\mathcal{E}$ a un objet clasifiant Ω et un morphisme $v : e \rightarrow \Omega$ tels que, quelque soit $A \in |\mathcal{E}|$ et $A' \xrightarrow{i} A$ monomorphisme, il y a un seul morphisme $\varphi_i : A \rightarrow \Omega$ tel que le suivant diagramme soit un produit fibré :

$$\begin{array}{ccc} A' & \longrightarrow & e \\ i \downarrow & & \downarrow v \\ A & \xrightarrow{\varphi_i} & \Omega \end{array}$$

Exemple : le topos des ensembles, le topos des faisceaux sur un espace topologique.

On designe par $ab(\mathcal{E})$ la catégorie des objets groupes abéliens de $\mathcal{E}$. Soit $(G, m), (H, n) \in ab(\mathcal{E})$. On a la relation $Hom_{ab}(G, H) \subset Hom_{\mathcal{E}}(G, H)$.

Proposition 1. $Hom_{ab}(G, H)$ est un sous-groupe du groupe abélien $Hom_{\mathcal{E}}(G, H)$.

Démonstration :

Par définition $f + g = n \langle f, g \rangle$ pour tout $f, g \in Hom_{\mathcal{E}}(G, H)$. Si f, g sont des homomorphismes, alors $f + g$ est un homomorphisme.

Soit : $\gamma = f + g : G \rightarrow H$. Il faut démontrer la commutativité de la suivante diagramme :

$$\begin{array}{ccc} G \times G & \xrightarrow{\gamma \times \gamma} & H \times H \\ m \downarrow & & \downarrow n \\ G & \xrightarrow{\gamma} & H \end{array}$$

On sait que $m = p_1 + p_2$ où p_i sont les projections canoniques de $G \times G$

$$\gamma m = n (\gamma \times \gamma) \Leftrightarrow \gamma(p_1 + p_2) = n \langle \gamma p_1, \gamma p_2 \rangle = \gamma p_1 + \gamma p_2$$

On a (*) $(f + g)m = n \langle f, g \rangle m = n \langle fm, gm \rangle = fm + gm$

$$\begin{aligned} \gamma(p_1 + p_2) &= (f + g)(p_1 + p_2) = f(p_1 + p_2) + g(p_1 + p_2) = \\ &= (fp_1 + fp_2) + (gp_1 + gp_2) = \text{parce que } f, g \text{ sont des homomorphismes} \\ &= fp_1 + (fp_2 + gp_1) + gp_2 \text{ parce que } n \text{ est associatif} \\ &= fp_1 + (gp_1 + fp_2) + gp_2 \text{ parce que } n \text{ est commutatif} \\ &= (fp_1 + gp_1) + (fp_2 + gp_2) = (f + g)p_1 + (f + g)p_2 = \gamma p_1 + \gamma p_2 \end{aligned}$$

Si $f \in \text{Hom}_{ab}(G, H)$ son inverse $\in \text{Hom}_{ab}(G, H)$

Soit s l'inverse du $1_H : H \rightarrow H$

$n \langle s, 1_H = s + 1_H \rangle = 0$ (l'élément neutre du $\text{Hom}(H, H)$). Alors sf est l'inverse de f .

Il faut montrer que $s \in \text{Hom}_{ab}(H, H)$, d'où il résulte que $sf \in \text{Hom}_{ab}(G, H)$.

$$\begin{aligned} n(s \times s) &= n \langle sp_1, sp_2 \rangle = sp_1 + sp_2 = -p_1 - p_2 = -(p_2 + p_1) = \\ &= -(p_1 + p_2) \end{aligned}$$

$$sn = s(p_1 + p_2) = -(p_1 + p_2).$$

donc $n(s \times s) = sn$

La distributivité à droite a été démontrée plus haut (*) et celle à gauche résulte du fait qu'on a des homomorphismes.

Donc $\text{Hom}_{ab}(G, H)$ est un groupe abélien, muni de la distributivité, donc $ab(\mathcal{E})$ est une catégorie pre-additive.

Proposition 2. L'objet final e est aussi un objet initial.

Démonstration. $\text{Hom}_{ab}(e, e)$ est formé d'un seul élément. Donc $1_e = 0$.

Proposition 3. La catégorie $ab(E)$ a des produits directs.

Démonstration. Si $(G_1, m_1) \in ab(E)$, $(G_2, m_2) \in ab(E)$ alors $G_1 \times G_2$ est un groupe abélien, parce que $Hom_E(Y, G_1 \times G_2) \approx Hom_E(Y, G_1) \times Hom_E(Y, G_2)$

$$\text{Si } f = \langle f_1, f_2 \rangle, g = \langle g_1, g_2 \rangle$$

$$\text{alors } f + g = \langle f_1 + g_1, f_2 + g_2 \rangle$$

$p_i, i = 1, 2$, sont des homomorphismes, parcequ'on a les relations :

$$p_i m = m_i(p_i \times p_i) \quad i = 1, 2$$

où $m : G_1 \times G_2 \times G_1 \times G_2 \rightarrow G_1 \times G_2$ est donné par $m = \langle m_1 \langle p_1, p_3 \rangle, m_2 \langle p_2, p_4 \rangle \rangle$

Soit $(Z, t) \in ab(E)$ et $s_i : Z \rightarrow G_i \quad i = 1, 2$ des homomorphismes.

Il y a un seul $\gamma = \langle s_1, s_2 \rangle : Z \rightarrow G_1 \times G_2$ avec $\gamma p_i = s_i \quad i = 1, 2$. Il faut montrer que γ est homomorphisme.

$$\begin{array}{ccccc} & & G_1 \times G_2 & & \\ & \swarrow p_1 & & \searrow p_2 & \\ G_1 & & & & G_2 \\ & \nwarrow s_1 & \uparrow j = \langle s_1, s_2 \rangle & \nearrow s_2 & \\ & & Z & & \end{array}$$

On a $m(\langle s_1, s_2 \rangle \times \langle s_1, s_2 \rangle) = m_j(p_j \times p_j) (\langle s_1, s_2 \rangle \times \langle s_1, s_2 \rangle) =$ parce que p_j est un homomorphisme

$$= m_j \langle s_j \times s_j \rangle = s_j t, \text{ parce que } s_j \text{ est homomorphisme}$$

$$= p_j \langle s_1, s_2 \rangle t, \quad \forall j = 1, 2.$$

Donc $\gamma = \langle s_1, s_2 \rangle$ est un homomorphisme.

Proposition 4. Dans $ab(E)$ il y a des sommes directes finies.

Démonstration. Soit (G_1, m_1) et $(G_2, m_2) \in ab(E)$. Alors $(G_1 \times G_2, m)$ est la somme directe de G_1 et G_2 .

Les injections canoniques $i_1 : G_1 \rightarrow G_1 \times G_2$

$$i_2 : G_2 \rightarrow G_1 \times G_2$$

sont donné par $i_1 = \langle 1, 0 \rangle$ et $i_2 = \langle 0, 1 \rangle$ et sont des homomorphismes

Soit $(X, \xi) \in ab(E)$ et soit $\alpha_j : G_j \rightarrow X, j = 1, 2$ des homomorphismes.

$$\begin{array}{ccccc} & & G_1 \times G_2 & & \\ & \swarrow i_1 & & \searrow i_2 & \\ G_1 & & & & G_2 \\ & \nwarrow \alpha_1 & \downarrow \theta & \nearrow \alpha_2 & \\ & & X & & \end{array}$$

Alors $\theta = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2$ est un homomorphisme, parce que :

$$(X, \xi) \in \text{ab}(E).$$

On a la relation (1) $(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2) i_j = \alpha_j$, $j = 1, 2$.

Il reste à montrer que $\theta = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2$ est caractérisé d'une manière unique par l'équation (1).

Soit $\theta' : G_1 \times G_2 \rightarrow X$ un homomorphisme qui vérifie la relation $\theta i_j = \theta' i_j$, $j = 1, 2$.

Alors il résulte que $\theta = \theta'$ parce que' on a :

$$\theta = \theta i_1 p_1 + \theta i_2 p_2 = \theta' i_1 p_1 + \theta' i_2 p_2.$$

Proposition 5.

Toute morphisme $f \in \text{Hom}_{ab}(G, H)$ possède un noyau.

Démonstration.

Soit $K = \text{Ker}(f, 0)$ dans le topos E . Nous allons montrer que K est aussi $\text{Ker}(f, 0)$ dans $\text{ab}(E)$.

$$K \xrightarrow{k} G \xrightarrow[0]{f} H$$

Dans le diagramme suivant :

$$\begin{array}{ccccc} K \times K & \xrightarrow{k \times k} & G \times G & \xrightarrow[0 \times 0 = 0]{f \times f} & H \times H \\ \downarrow t & & \downarrow m & & \downarrow n \\ K & \xrightarrow{k} & G & \xrightarrow[0]{f} & H \end{array}$$

de la functorialité du noyau, il résulte l'existence d'un seul morphisme t , tel que $kt = m(k \times k)$; donc k est homomorphisme.

L'associativité, l'existence du morphisme $e \xrightarrow{\varepsilon_k} K$, et la commutativité, résulte du fait que celle-ci sont valables pour (G, m) .

Ces démonstrations étant semblables, nous décrivons seulement l'existence du morphisme $e \xrightarrow{\varepsilon_k} K$. On a le suivant diagramme, dont le premier rectangle est commutatif.

$$\begin{array}{ccccc} e & \xrightarrow{1} & e & \xrightarrow{1} & e \\ \varepsilon_k \downarrow & & \varepsilon_G \downarrow & & \downarrow \varepsilon_H \\ K & \xrightarrow{k} & G & \xrightarrow{f} & H \end{array} \quad \text{(I)}$$

Donc il y a un seul ε_K tel que $k\varepsilon_K = \varepsilon_g$

Soit $K \xrightarrow{\eta} e$ et $G \xrightarrow{w} e$

On a les diagrammes commutatifs :

$$\begin{array}{ccc}
 K & \xrightarrow{k} & G \\
 \downarrow \langle 1_K, \varepsilon_K \eta \rangle & & \downarrow \langle 1_G, \varepsilon_G \omega \rangle \\
 K \times K & \xrightarrow{k \times k} & G \times G \\
 \downarrow t & & \downarrow m \\
 K & \xrightarrow{k} & G
 \end{array}$$

On a $kt < 1_K, \varepsilon_K \eta \rangle = m < 1_G, \varepsilon_G \omega \rangle k = k$

Donc, k étant mono, il résulte :

$$t < 1_K, E_K \eta \rangle = 1_K$$

On a aussi $t < \varepsilon_K \eta, 1_K \rangle = 1_K$

On note aussi par 0 , le morphisme $\varepsilon_K \eta$.

Nous allons démontrer l'existence de l'inverse.

On a le diagramme suivant, dont le rectangle (I) est commutatif parce que f est un homomorphisme :

$$\begin{array}{ccccc}
 K & \xrightarrow{k} & G & \xrightarrow{f} & H \\
 \downarrow s_K & & \downarrow s_G & \text{I} & \downarrow s_H \\
 K & \xrightarrow{k} & G & \xrightarrow{f} & H
 \end{array}$$

s_G et s_H sont les inverses de G et H .

De la fonctorialité du noyau, il y a le morphisme s_K , tel que $ks_K = s_G k$
 $0 = k + s_G k = k + ks_K = k(1 + s_K)$, parce que k est un homomorphisme.

k étant mono, il résulte $0 = 1 + s_K$.

Soit $\xi : Z \rightarrow G$ un homomorphisme avec $f\xi = 0$

$$\begin{array}{ccccc}
 K & \xrightarrow{k} & G & \xrightarrow{f} & H \\
 \swarrow \alpha & & \nearrow \xi & & \\
 & Z & & &
 \end{array}$$

Il y a un seul morphisme α , tel que $\xi = k\alpha$. Il faut montrer que α est un homomorphisme.

Soit $T \in |E|$. On a le suivant diagramme commutatif des groupes abéliens :

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Hom}(T, Y) & \xrightarrow{\bar{k}(T)} & \text{Hom}(T, G) \\
 \swarrow \bar{\alpha}(T) & & \uparrow \bar{\xi}(T) \\
 & & \text{Hom}(T, Z)
 \end{array}$$

ou $\bar{k}(T)$ est un monomorphisme et $\bar{\xi}(T)$ est un homomorphisme.

Soit $u, v : T \rightarrow Z$

$$\begin{aligned} \text{On a } \bar{\xi}(T)(u + v) &= \bar{\xi}(T)(u) + \bar{\xi}(T)(v) = \bar{k}(T)\bar{\alpha}(T)(u) + \\ &+ \bar{k}(T)\bar{\alpha}(T)(v) = \bar{k}(T)(\bar{\alpha}(T)(u) + \bar{\alpha}(T)(v)) \end{aligned}$$

$\bar{\xi}(T)(u + v) = (\bar{k}(T)\bar{\alpha}(T))(u + v) = \bar{k}(T)_! (\bar{\alpha}(T)(u + v))_!$ parce que $\bar{k}(T)$ est monomorphisme, il résulte : $\bar{k}(T)(u + v) = \bar{k}(T)u + \bar{k}(T)v$ donc :

$$\alpha(u + v) = \alpha u + \alpha v.$$

Donc k est le noyau dans $ab(E)$.

Corrolaire. Le foncteur d'inclusion $J : Ab(E) \rightarrow E$ conserve le noyau.

Proposition 6. Tout morphisme $f \in Hom_{ab}(G, H)$ possède un conoyau.

Démonstration : Pour construire le conoyau du f , on prend le coégalisateur dans E des morphismes $g = n(f \times 1_H)$, π_2 .

$$G \times H \xrightarrow[\pi_2]{g = n(f \times 1_H)} H \xrightarrow{\mu} J = \text{coker}(g, \pi_2)$$

Les morphismes $n(f \times 1_H)$ et π_2 forment une paire réflexive, parce que on $n(f \times 1_H) \langle 0, 1_H \rangle = 1_H$

$$\pi_2 \langle 0, 1_H \rangle = 1_H$$

Nous allons montrer que $J \times J$ est le coégalisateur de $g \times g$, $\pi_2 \times \pi_2$,

$$\begin{array}{ccc} G \times H \times G \times H & \xrightarrow[\pi_2 \times \pi_2]{g \times g} & H \times H \xrightarrow{\mu \times \mu} J \times J \\ & & \searrow \alpha \quad \swarrow \alpha^* \\ & & Y \end{array}$$

Soit $\alpha : H \times H \rightarrow Y$ qui vérifie la relation $(**) \alpha(g \times g) = \alpha(\pi_2 \times \pi_2)$
À cause de l'adjonction cartésienne, il y a le morphisme :

$$\bar{\alpha} : H \rightarrow Y^H \text{ tel que } \bar{\alpha}g = \bar{\alpha}\pi_2$$

Donc il y a un seul β qui vérifie la relation $\beta\mu = \bar{\alpha}$

$$\begin{array}{ccc} G \times H & \xrightarrow[\pi_2]{g} & H \xrightarrow{\mu} J \\ & & \searrow \bar{\alpha} \quad \swarrow \beta \\ & & Y^H \end{array}$$

À cause de l'adjonction cartésienne il y a $\bar{\beta} : J \times H \rightarrow Y$, donc il y a

$$\beta^* : H \times J \rightarrow Y, \text{ où } \beta^* = \bar{\beta} \langle p_2, p_1 \rangle$$

A cause de l'adjonction cartésienne il y a $\bar{\beta} : H \rightarrow Y^J$ qui vérifie la relation $\bar{\beta}g = \bar{\beta}\pi_2$

Donc il y a un seul β' , tel que $\beta'\mu = \bar{\beta}$

$$\begin{array}{ccccc} G \times H & \xrightarrow[g]{\pi_2} & H & \xrightarrow{\mu} & J \\ & & \searrow \bar{\beta} & \swarrow \beta' & \\ & & Y^J & & \end{array}$$

Il y a un seul morphisme $\alpha^* : J \times J \rightarrow Y$ qui vérifie la relation :

$$\alpha^*(\mu \times \mu) = \alpha$$

L'unicité du morphisme α^* résulte du fait que $\mu \times \mu$ est épimorphisme.

Donc $J \times J$ est le coégalisateur de $g \times g, \pi_2 \times \pi_2$

Soit $r : G \times H \times G \times H \rightarrow G \times H$ le morphisme qui rend les projections π_i homomorphismes.

On a le diagramme suivant :

$$\begin{array}{ccccc} G \times H \times G \times H & \xrightarrow[\pi_2 \times \pi_2]{g \times g} & H \times H & \xrightarrow{\mu \times \mu} & J \times J \\ \downarrow r & & \downarrow n & & \downarrow t \\ G \times H & \xrightarrow[\pi_2]{g} & H & \xrightarrow{\mu} & J \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{(II)} \\ \text{(I)} \end{array}$$

Pour montrer qu'il y a un seul morphisme t qui rend le rectangle (I) commutatif, il faut démontrer la commutativité du (II), donc il faut montrer que g est homomorphisme.

Soit $X \in |\mathcal{E}|$.

Nous allons montrer la commutativité du suivant diagramme, d'où il résulte la commutativité du diagramme (II).

$$\begin{array}{ccc} \text{Hom}(X, G) \times \text{Hom}(X, H) \times \text{Hom}(X, G) \times \text{Hom}(X, H) & \xrightarrow{\bar{g} \times \bar{g}(X)} & \text{Hom}(X, H) \times \text{Hom}(X, H) \\ \downarrow \bar{r}(X) & & \downarrow \bar{n}(X) \\ \text{Hom}(X, G) \times \text{Hom}(X, H) & \xrightarrow{\bar{g}(X)} & \text{Hom}(X, H) \end{array}$$

Soit $\alpha, \gamma : X \rightarrow G, \beta, \delta : X \rightarrow H$

$$\begin{aligned} (\bar{n}|X| \cdot (\bar{g} \times \bar{g})(X))(\alpha, \beta, \gamma, \delta) &= \bar{n}(X)(f\alpha + \beta, f\gamma + \delta) = (f\alpha + \beta) + (f\gamma + \delta) \\ &= f\alpha + f\gamma + \beta + \delta \text{ parce que } H \in |\text{ab}(\mathcal{E})| \end{aligned}$$

$$= f(\alpha + \gamma) + \beta + \delta \text{ parce que } f \text{ est un homomorphisme.}$$

$$(\bar{g}(X) \cdot \bar{r}(X))(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = \bar{g}(X)(\alpha + \gamma, \beta + \delta) = f(\alpha + \gamma) + \beta + \delta.$$

Soit $p'_i : J \times J \rightarrow J$ les projections canoniques.
On a $t = t \langle p'_2, p'_1 \rangle$

$$\begin{array}{ccc}
 H \times H & \xrightarrow{\mu \times \mu} & J \times J \\
 \downarrow \langle p_2, p_1 \rangle & \text{(I)} & \downarrow \langle p'_2, p'_1 \rangle \\
 H \times H & \xrightarrow{\mu \times \mu} & J \times J \\
 \downarrow n & \text{(II)} & \downarrow t \\
 H & \xrightarrow{\mu} & J
 \end{array}$$

De la commutativité du (I) et (II) il résulte que l'extérieur commute, donc on a :

$$\begin{aligned}
 \mu n &= \mu n \langle p_2, p_1 \rangle = t \langle p'_2, p'_1 \rangle (\mu \times \mu) \\
 \mu n &= t (\mu \times \mu)
 \end{aligned}$$

Il résulte $t = t \langle p'_2, p'_1 \rangle$ parce que $\mu \times \mu$ est un épimorphisme.

Il faut montrer „l'associativité” :

$$\begin{array}{ccc}
 H \times H \times H & \xrightarrow{n \times 1_H} & H \times H \\
 \downarrow \mu \times \mu \times \mu & \text{III} & \downarrow \mu \times \mu \\
 J \times J \times J & \xrightarrow{t \times 1_J} & J \times J \\
 \downarrow 1_J \times t & \text{I} & \downarrow t \\
 J \times J & \xrightarrow{t} & J \\
 \uparrow \mu \times \mu & \text{II} & \uparrow \mu \\
 H \times H & \xrightarrow{n} & H
 \end{array}$$

Les diagrammes II, III sont commutatifs.

$$\text{On a } t(t \times 1_J)(\mu \times \mu \times \mu) = t(\mu \times \mu)(n \times 1_H) = \mu n(n \times 1_H)$$

$t(1_J \times t)(\mu \times \mu \times \mu) = t(\mu \times \mu)(n \times 1_H)$ parce qu' on montre que l'extérieur des diagrammes (I) et (III) est commutatif, c'est à dire, on a la commutativité du diagramme

$$\begin{array}{ccc}
 H \times H \times H & \xrightarrow{n \times 1_H} & H \times H \\
 \downarrow \mu \times \mu \times \mu & & \downarrow \mu \times \mu \\
 J \times J \times J & & J \times J \\
 \downarrow 1_J \times t & & \downarrow t \\
 J \times J & \xrightarrow{t} & J
 \end{array}$$

Parce que $\mu \times \mu \times \mu$ est un épimorphisme, on a $t(t \times 1_J) = t(1_J \times t)$

Soit $e \xrightarrow{\varepsilon} H$ et $\alpha: H \rightarrow e$ tels que $n \langle 1_H, \varepsilon \alpha \rangle = 1_H$

Soit $\beta: J \rightarrow e$, on a $\alpha = \beta\mu$.

On a les suivantes diagrammes commutatifs :

$$\begin{array}{ccc}
 H & \xrightarrow{\mu} & J \\
 \langle 1_H, \varepsilon \alpha \rangle \downarrow & \text{I} & \downarrow \langle 1_J, \mu \varepsilon \beta \rangle \\
 H \times H & \xrightarrow{\mu \times \mu} & J \times J \\
 n \downarrow & & \downarrow t \\
 H & \xrightarrow{\mu} & J
 \end{array}$$

Donc l'extérieur des diagrammes est commutatif.

On a $\mu = \mu n \langle 1_H, \varepsilon \alpha \rangle = t \langle 1_J, \mu \varepsilon \beta \rangle \mu$

Il résulte $t \langle 1_J, \mu \varepsilon \beta \rangle = 1_J$

Il faut montrer l'existence de l'inverse :

$$\begin{array}{ccccc}
 G \times H & \xrightarrow{g} & H & \xrightarrow{\mu} & J \\
 s_{G \times H} \downarrow & \text{I} & \downarrow s_H & \text{II} & \downarrow s_J \\
 G \times H & \xrightarrow{g} & H & \xrightarrow{\mu} & J \\
 & \pi_2 & & \mu &
 \end{array}$$

$s_{G \times H}$ et s_H sont les inverses des $1_{G \times H}$ et 1_H .

Le rectangle I est commutatif parce que l'inverse commute avec les homomorphismes.

Donc il y a un seul s_J , tel que le rectangle II est commutatif

On a $\mu + s_J \mu = \mu + \mu s_H = \mu (1_H + s_H) = \mu(\varepsilon \alpha) = \mu \varepsilon \beta \mu$

$(1 + s_J)\mu = \mu \varepsilon \beta \mu \xrightarrow{\quad} 1 + s_J = \mu \varepsilon \beta$

Donc s_J est l'inverse de 1_J , donc J est un objet groupe abélien.

Nous allons montrer que J est le conoyau de f

$$\begin{array}{ccccc}
 G \times H & \xrightarrow{g=n(f \times 1)} & H & \xrightarrow{\mu} & J \\
 & \pi_2 & \searrow \tau & \swarrow \theta & \\
 & & Y & &
 \end{array}$$

Soit $X \in |E|$ et $\mu: X \rightarrow G$, $v: X \rightarrow H$

On a $\bar{\mu} n(f \times 1)(\mu, v) = \bar{\mu} n(fu, v) = \mu(fu + v) = \mu fu + \mu v$
 $\bar{\mu} \pi_2(u, v) = \mu v$

donc $\mu f u + \mu v = \mu v \xrightarrow{\mu} \mu f u = 0$, u étant arbitraire il résulte $\mu f = 0$

Soit $Y \in |ab(E)|$ et $\tau: H \rightarrow Y$ un homomorphisme vérifiant la relation $\tau f = 0$

Il résulte $\tau g = \tau \pi_2$. Donc il y a un seul $\theta: J \rightarrow Y$ tel que $\tau = \theta \mu$.

Il résulte que θ est un homomorphisme, parce que μ et $\theta \mu$ sont des homomorphismes et $\mu \times \mu$ est un épimorphisme.

Donc J est le conoyau de f .

Proposition 7. Tout monomorphisme dans $ab(E)$ est un noyau.

Démonstration. Soit $f: G \rightarrow H$ un monomorphisme dans $ab(E)$. On sait que dans une catégorie $\mathcal{C}$ qui a des coégalisateurs et des sommes fibrées tout mono est le noyau de son paire conoyau.

Dans $ab(E)$ la paire conoyau de f est donnée par la somme fibrée :

$$\begin{array}{ccc} G & \xrightarrow{f} & H \\ f \downarrow & & \downarrow b \\ H & \xrightarrow{a} & J \end{array}$$

où, $J = \text{coker}(i_1 f, i_2 f)$ et $i_1 = \langle 1, 0 \rangle$ et $i_2 = \langle 0, 1 \rangle$ sont les injections canoniques de H dans $H \oplus H$

$$G \begin{array}{c} \xrightarrow{i_1 f} \\ \xrightarrow{i_2 f} \end{array} H \oplus H \xrightarrow{\mu} J = \text{coker}(i_1 f, i_2 f)$$

En écrivant $\mu = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ on a la somme fibrée de plus haut ou $a = \mu i_1$, $b = \mu i_2$

$$\text{Donc } (G, f) = \ker(a, b), \quad H \begin{array}{c} \xrightarrow{a} \\ \xrightarrow{b} \end{array} J$$

On montre que $\text{coker}(i_1 f, i_2 f) \approx \text{coker } f$, donc G est le noyau de son propre conoyau.

Proposition 8. Soit $f: G \rightarrow H$ dans $ab(E)$.

Alors son image dans le topos E est un objet groupe abélien.

Démonstration. Soit $R \begin{array}{c} \xrightarrow{a} \\ \xrightarrow{b} \end{array} G \xrightarrow{f} H$ la paire noyau de f .

Donc on a le produit fibré :

$$\begin{array}{ccc} R & \xrightarrow{a} & G \\ b \downarrow & & \downarrow f \\ G & \xrightarrow{f} & H \end{array}$$

R est le noyau des morphismes $f_1 = fp_1$, $f_2 = fp_2$

où f_1 et $f_2 \in \text{Hom}_{ab}(G \times G, H)$

$$R \xrightarrow{\lambda} G \times G \xrightarrow[f_2]{f_1} H$$

En écrivant $\lambda = \langle a, b \rangle$, on a le produit fibré de plus haut.

Donc $R \in |ab(E)|$ et a, b sont des homomorphismes.

L'image dans le topos $\mathcal{E}$ du f est le coégalisateur de (a, b) dans E .

$$\begin{array}{ccc} R & \xrightarrow[a]{b} & G \xrightarrow{f} H \\ & & \searrow q \quad \nearrow i \\ & & Q = I_m(f) \end{array}$$

Donc $Q = I_m(f) \in |ab(E)|$.

En utilisant les propositions 7 et 8 on en déduit les corollaires :

Corollaire 1. Tout mono dans $ab(E)$ qui est epi dans $ab(E)$ est epi dans E .

Corollaire 2. Tout epi dans $ab(E)$ est epi dans E .

Proposition 9. Tout epimorphisme dans $ab(E)$ est un conoyau.

Démonstration : Soit $f = i \cdot q$ la décomposition cannique de f dans E

$$\begin{array}{ccc} G & \xrightarrow{f} & H \\ & \searrow q \quad \nearrow i \\ & & Q = I_m(f) \end{array}$$

Si f est epi dans $ab(E)$ il résulte du corollaire 2 que f est epi dans E . De l'égalité $f = iq \Rightarrow i$ est epi dans E .

i étant mono il résulte que i est iso morphisme dans E . À cause de la proposition 8 il résulte que $f = q$ dans $ab(E)$

Donc on a démontré le suivant théorème :

Théorème : La catégorie des objets groupes abéliens dans un topos élémentaire est une catégorie abélienne.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Schubert, Categories. New York 1972.
2. I. Bucur, A. Deleanu, Introduction to the theory of Categories and Functors. John Wiley & Sons.
3. P. T. Johnstone, Topos Theory, Academic Press.
4. B. Eckmann, P. Hilton, Groupe-like structures in general categories I and III. Math. Ann, 145 (1962), pg. (227-244).
5. Math. Ann, 150 (1963), pg. (165-187).

Categoria obiectelor grup abeliene într-un topos elementar este o categorie abeliană

Scopul acestei lucrări este de a generaliza un rezultat cunoscut pentru categoria grupurilor abeliene în toposul mulțimilor. Importanța acestei teoreme rezultă din faptul că ea permite abordarea algebrei omologice în categoria obiectelor grup abeliene dintr-un topos elementar.



EXCITATION OF CD II LINES IN A BRUSH HOLLOW CATHODE DISCHARGE

P. CRISTESCU, I. M. POPESCU, A. M. PREDA, M. I. CILEA *

The properties of an electric discharge in a brush hollow cathode are studied in comparison with a smooth hollow cathode discharge. The discharge takes place in a mixture of He and Cd in the range of discharge parameters of interest in the hollow cathode metal vapour lasers.

The spectral and probe measurements show that the brush hollow cathode configuration has important advantages in the excitation of the ionic transitions of interest for laser action.

The experimental results are interpreted on the basis of the distribution of the primary electrons in the transverse section of the cathode cavity.

Introduction

The hollow cathode discharges constitute appropriate laser active media for transitions excited mainly by charge transfer reactions with rare gas ions [1 — 4]. The cross section of the cathode cavity is either circular or rectangular, its dimension being determined by the condition that the negative glows from opposite parts of the cathode overlap. An increase of the output of this kind of lasers by enlarging the active media implies an extension of the negative glow.

A discharge using a brush cathode [5] generates a negative glow considerably larger than that produced in the case of a smooth plane cathode of similar dimensions.

The present work presents a study of a brush hollow cathode (BHC) discharge. A brush hollow cathode is a structure in which the cathode cavity is delimited by the points of a great number of needles (Figure 1.a). The discharge medium is a mixture of helium and cadmium vapour, the discharge parameters being taken in the range of interest for the He-Cd hollow cathode lasers.

Volt-ampere characteristics, probe characteristics and spectroscopic properties of the BHC discharge were studied by comparison with a smooth hollow cathode (SHC) discharge of similar dimensions. The results show that the BHC discharge might be successfully used in the construction of metal vapour lasers.

Manuscript received 14 March 1980

* Lecturer Ph. D.; Professor Ph. D.; Assistant Professor Ph. D.; Assistant, Physics Dept

1. Experimental procedure

A sketch of the device and the arrangement for spectroscopic measurements is shown in fig. 1. The cathode of one of the discharge cells consists of a stainless steel cylinder with 20 mm i.d. and 40 mm length inside which about 1200 sharp stainless steel needles were positioned radially so that a cylindrical cavity with 9 mm diameter is delimited by their points (fig. 1.a.).

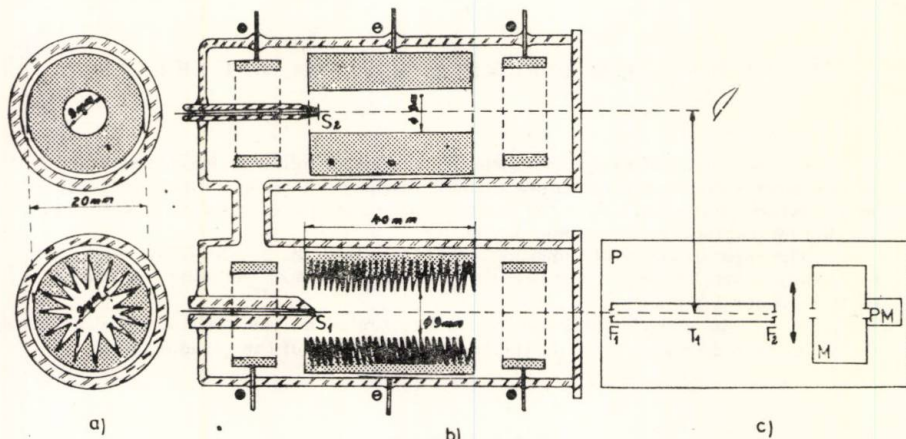


Fig. 1

The points of the needles are separated by a distance of approximately 1 mm and their area is about 10^{-2} mm^2 . Two annular anodes are set coaxially at the two ends of the cathode, 6 mm away from it.

The Pyrex tube enclosing the electrodes has a silica window at one end and the lead of the probe (S_1 on fig. 1.b) at the other end. The probe, 2 mm in length and 0.2 mm diameter, is set inside the cathode, on the axis, 5 mm from the cathode end. The glass sheath of the probe is 3.5 mm diameter and does not prevent the discharge from taking place properly at the respective end of the cathode.

A cell of identical dimensions with a smooth hollow cathode 9 mm i.d. is used for witness measurements. Both cells contain pure natural cadmium, and helium is used as buffer gas.

The optical system, designed for raising the radial profiles of the spectral lines emitted by the two discharges [6] is placed on a platform, P, which can be smoothly and controllably displaced in a direction perpendicular to the cells axes (fig. 1.c). The system consists of a monochromator (M), a photomultiplier (P.M) and a 50 cm tube with two 0.5 mm pinholes at the two ends which is set in front of the monochromator slit.

2. Experimental results

The electrical and the optical properties of the cathode cavity plasma is studied in the range of optimum discharge parameters for laser action

on Cd II transitions [7], [8]: helium pressure p_{He} between 2 and 12 Torr, discharge current between 20 and 120 mA and the temperature of the outside wall of the cathode between $180^\circ - 220^\circ\text{C}$.

The voltage, U , necessary to sustain the discharge in the case of the BHC is 20% lower than for the SHC, in conditions of equal temperature and discharge current (fig. 3.b). This difference increases slightly as the helium pressure is increased.

The probe characteristics for the two cells is shown in fig. 2. The calculated electronic temperature on the cathode axis is 2.1 eV for the BHC discharge and 3.5 eV in the case of the SHC discharge. These values have only slight variations over the range of discharge parameters investigated.

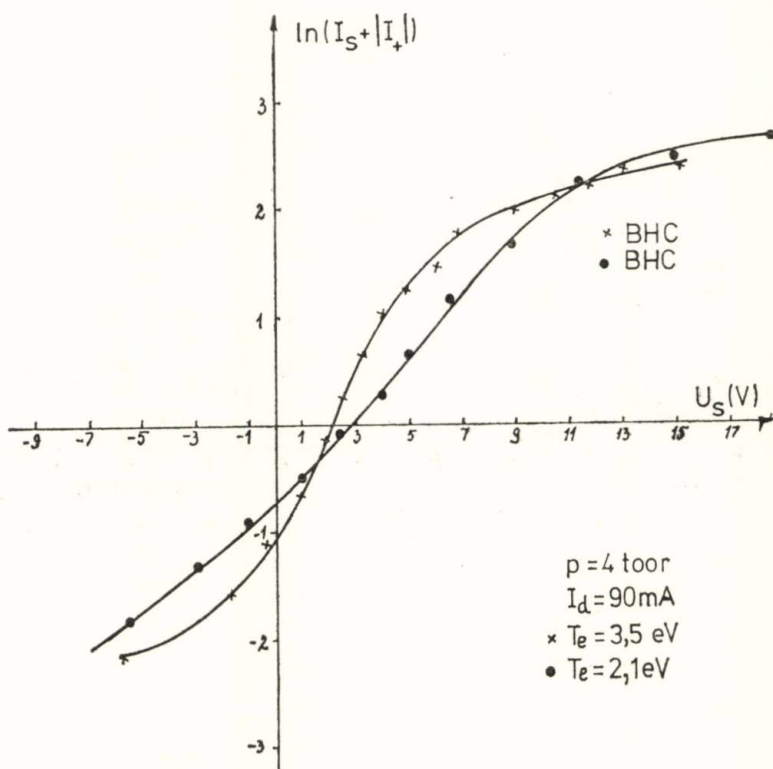


Fig. 2

Although the electronic temperature is smaller in the BHC discharge, the ionic lines have higher intensity than in the SHC cell, as shown in fig. 3a and b. The increase of the 537.8 nm and 441.6 nm transitions of Cd II is particularly important at higher values of p_{He} .

The radial profile of the 537.8 nm line for the two discharges is shown on fig. 4. The curves are represented normalized to the maximum value which, in both cases, is attained on the cathode axis.

Similar profiles are obtained for the 441.6 nm (Cd II), 479.0 nm (Cd I), 447.2 nm (He I) and 501.5 nm (He I) lines. The important feature of these profiles is the practically constant intensity over the whole cross section of the cathode cavity in the BHC discharge.

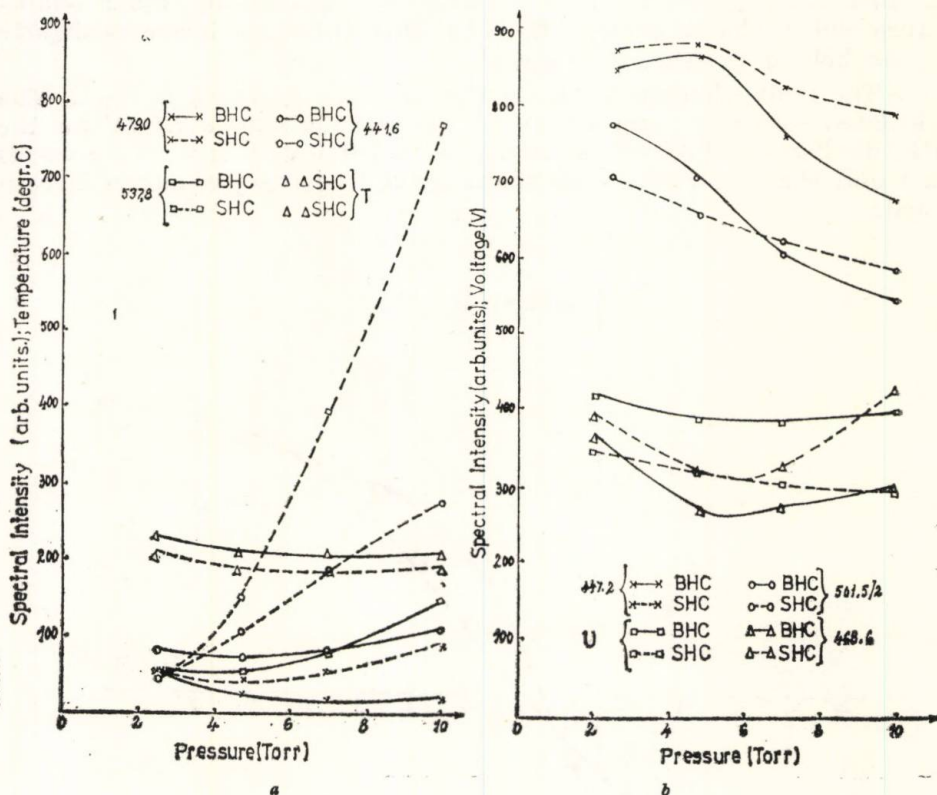


Fig. 3

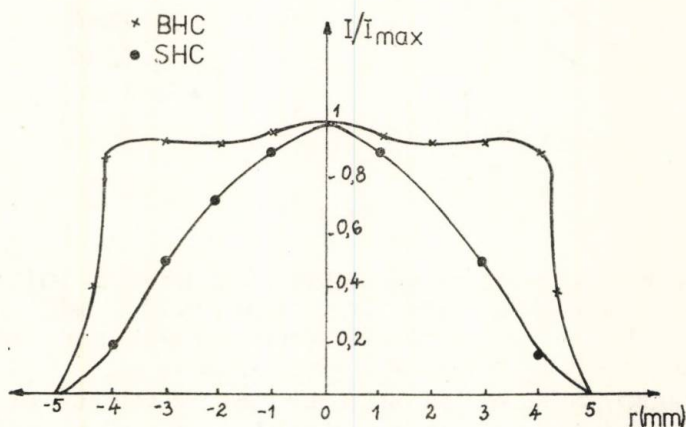


Fig. 4

The cathode dark space is clearly separated from the negative glow in the case of the SHC discharge and extends radially over a distance of 0.5 – 0.8 mm from the cathode wall, depending upon the helium pressure. In the BHC discharge the dark space is very small so that the points of the needles are seen inside the negative glow. No luminescence is observed in the space between the needles because the small distance of two adjacent needles prevents the discharge from taking place in this zone.

3. Discussion

The plasma inside the cathode cavity is maintained by the electrons leaving the cathode surface and accelerated in the dark cathode space. They gain energies comparable to the cathode fall, V [9], [10], acquiring beam-like properties. The electrons pass through the negative glow plasma losing their energy by ionization and excitation collisions with the He and Cd atoms. The mean energy lost by an electron during an ionization collision can be written

$$V_c = \beta V_i \quad (1)$$

where V_i is the ionization potential and β is a numerical factor between 1 and 10, taking into account the fact that this energy is higher than the ionization energy.

The mean number of electron-ion pairs created by an electron while going a unity distance through a gas at room temperature and 1 Torr pressure, s , depends on the kinetic energy of the electron, V , and is given by

$$s(V) = n_{g0} Q_i(V) \quad (2)$$

where n_{g0} is the gas number density in the chosen conditions and Q_i is the ionization cross-section. Using eqs (1) and (2) one can calculate the mean distance, L , which the primary electrons go through the gas

$$L = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_M} \frac{dV}{\beta s(V)}, \quad (3)$$

Taking into account the Q_i dependence on V given in the literature [11], at high energies one has

$$s(V) = c/V \quad (4)$$

where c is a constant which for helium at 1 Torr is about 430 V cm⁻¹. For $\beta = 5$ and a medium ionization potential, $V_i \approx 20$ eV, in the case of the BHC where $V_M \approx 360$ V, eqs (3) and (4) give $L \approx 15$ mm. The distance went through by a primary electron can be longer as β is usually smaller than 5. The beams consisting of the primary electrons are the main ioni-

zation source in the gas. The number of the electron-ion pairs, S , generated in the unity volume, in one second by an electron beam with a current density j , when passing through a gas with a number density n_g , is

$$S = \frac{j n_g}{e n_{g0}} s(V) \quad (5)$$

where e is the electron charge.

Equation (5) allows an estimate of the ion density created by the primary electrons. In the present situation, for a current density of 10 mA/cm² and a gas density $n \approx 3 n_{g0}$, we get $S \approx 10 \text{ cm}^{-3}$ which is a few orders of magnitude smaller than the electron density in the negative glow plasma.

We can consider S given by eq. (5) as an ion source as well as a source of excited states inside the negative glow for a distance smaller than L . Making the hypothesis that the loss mechanisms such as diffusion, recombination and attachment have constant rates over the whole extension of the negative glow, the radial profiles of the spectral lines should be determined by the radial variation of the source S . This assumption ought to hold also for the lines excited by mechanisms implying long life states created by the primary electrons, such as charge transfer reactions or Penning reactions.

The profiles shown in fig. 4 can be satisfactorily explained by the spatial variation of the source S . In the SHC the dark space consists of a well defined cylindrical layer in the neighbourhood of the cathode inner surface (fig. 5.a). The electrons accelerated by the cathode fall in this space will all have the radial direction so that their density strongly increases towards the cathode axis. The fact that L is longer than the cathode cavity radius will make the electrons pass a few times across the negative glow before they thermalize by giving up the main part of their energy.

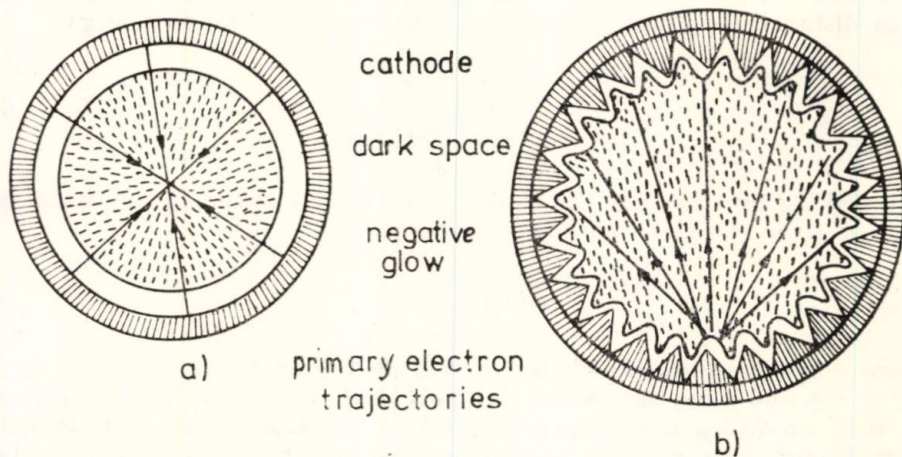


Fig. 5

In the case of the BHC, the dark space is shorter and appears around each needle point. The electrons emitted by these needles will be accelerated in all the directions inside a wide solid angle as shown in fig. 5. b. As a consequence the source S is uniform over the cross section of the negative glow, a fact which explains the flatness of the BHC profile shown in fig. 4.

The somewhat lower electronic temperature in the BHC discharge (fig. 2) can be accounted for by the following factors. First, the voltage across the BHC discharge is 20% smaller than in the SHC discharge (the other discharge parameters having the same value). Second, some of the primary electrons can be lost in the space between the needles as the total area of their points is much smaller than the total area of the cathode cavity.

The different behaviour of the spectral lines as a function of the helium pressure in the two structures is mainly a consequence of the way the primary electrons are emitted from the cathode. While in the SHC the electron emission takes place uniformly over the whole area of the cathode, in the BHC the primary electrons are emitted only from the needle points.

The electric field gradient in the neighborhood of the needle points is a few orders of magnitude higher than in the SHC discharge. Besides, the high current density at the needle points leads to high values of the temperature at these points. The two above — mentioned factors bring forth a considerable increase of the field thermoelectric emission as an additional electron emission mechanism in the case of the BHC discharge. The increase of the intensity of the ionic lines when pressure is increased (fig. 3) is explained by the fact that the two factors contributing to the field thermoelectric emission both increase with the increasing of the pressure.

The decrease of the 447.2 nm and 501.6 nm lines of He I, which is similar in the two discharges (fig. 3. b), can be explained by taking into account that one of the mechanisms of excitation for the upper levels of these transitions is by inelastic collisions of the helium metastables with slow electrons (~ 2 eV) and the fact that the metastable density decreases as the E/p ratio decreases [7].

Conclusions

The BHC discharge seems to have some remarkable advantages over the SHC discharge in the excitation of the ionic transitions used in metal vapour lasers. These are as follows:

- 1) the uniformity of the intensity of the spectral lines over the cross section of the cross section of the negative glow can be used for an enlargement of the volume of the active medium.

- 2) the higher efficiency of the excitation of the ionic lines at higher pressures of the buffer gas.

- 3) the migration of the metal whose vapours are used for laser action outside the discharge zone is considerably slower in the case of the BHC discharge.

REFERENCES

1. W. K. Schuebel, Appl. Phys. Lett., 16, 470 (1970).
2. Y. Sugawara, Y. Tokiwa, T. Iijima, Japan, J. Appl. Phys., 9, 1537 (1970).
3. L. Csillag, M. Janossy, K. Rozsa, T. Salamon, Phys. Lett. A. 50, 13 (1974).
4. J. R. McNeil, G. J. Collins, K. B. Persson, D. L. Franzen, Appl. Phys. Lett, 27, 595 (1975), 28, 207 (1976), 29, 101 (1976).
5. K. B. Persson, J. Appl. Phys. 36, 3086 (1965).
6. C. P. Cristescu I. M. Popescu, A. M. Preda, J. Phys. D : Appl. Phys. 12, 845 (1979).
7. P. G. Browne, M. H. Dunn, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 6, 1103 (1973).
8. Kan-ichi-Fujii, Japan J. of Appl. Phys., 16, 1081 (1977).
9. P. Gill, C. Webb, J. Phys. B10, 299 (1977).
10. P. F. Little, A. Von Engel, Proc. R. Soc. London, A 224, 109 (1954).
11. E. W. McDaniel, Collision Phenomena in Ionized Gases Wiley, New York, p. 208 (1964).

Excitarea liniilor Cd II într-o descărcare cu catod cavitat perie

În lucrare se studiază proprietățile unei descărcări luminescente cu catod cavitat perie în comparație cu o descărcare cu catod cavitat neted. Descărcarea este obținută pe un amestec He-Cd la presiuni și curenți din domeniul de interes al laserilor cu catod cavitat. Din măsurările cu sonde electrice și spectrale se ajunge la concluzia că configurația cu catod perie este mai avantajoasă pentru excitarea ionilor metalici la presiuni medii ale gazului tampon. Se explică aceasta pe baza existenței unui fascicul de electroni primari care pornesc de la acele catodice în toate direcțiile secțiunii transversale a catodului.

MODELUL DINAMIC AL UNEI INSTALAȚII SOLARE PENTRU ÎNCĂLZIREA APEI MENAJERE. INFLUENȚA SELECTIVITĂȚII ASUPRA PARAMETRILOR SĂI DE FUNCȚIONARE

V. L. FARA, R. GRIGORESCU, D. CECAN *

Este prezentat un model dinamic al unei instalații solare pentru încălzirea apei menajere, ce funcționează datorită circulației naturale. Folosind ecuațiile de bilanț energetic în forma cu diferențe finite, au fost studiați principalii parametri ai sistemului. Ținând cont de efectul de selectivitate și folosind schema electrică echivalentă a instalației solare, se pot obține indicații privind ameliorarea parametrilor acesteia prin modificarea rezistențelor optice ale suprafețelor active ale colectorului solar.

Introducere

Construirea modelelor matematice ale încălzitoarelor solare cu apă constituie o bază de plecare în proiectarea modelelor experimentale, putînd reduce mult timpul și efortul necesar în dezvoltarea empirică a diferitelor îmbunătățiri posibile ce pot fi încorporate într-un prototip și testate fizic. [1], [2], [3].

În lucrarea de față, este prezentat un model dinamic al unui încălzitor solar cu apă, cu circulație naturală. Un astfel de model dinamic, poate servi la cunoașterea comportării viitoare a sistemului solar, pe baza informațiilor privind comportarea sa trecută și valorile diversilor parametri ai săi. Studiul principalilor parametri de funcționare ai instalației ne conduce la posibilitatea determinării acestora cu ajutorul unei organigrame. Este analizată influența proprietăților de selectivitate ale încălzitorului solar asupra ameliorării parametrilor caracteristici.

1. Schema de principiu a unui încălzitor cu apă

O schemă de principiu a unui încălzitor solar cu apă, cu circulație naturală, cuprinde următoarele componente (fig. 1).

ST — suprafața transparentă

SA — suprafața absorbantă

T — țevi (sudate sau lipite) pe suprafața absorbantă

TC — țevi colectoare

I — izolație termică

C — carcasa

R — rezervorul

Instalația pentru încălzirea apei menajere folosind energia radiației solare este alcătuită din două părți principale :

- captorul solar plan
- rezervorul (element de stocare a energiei termice)

Funcționarea instalației este realizată prin termosifon.

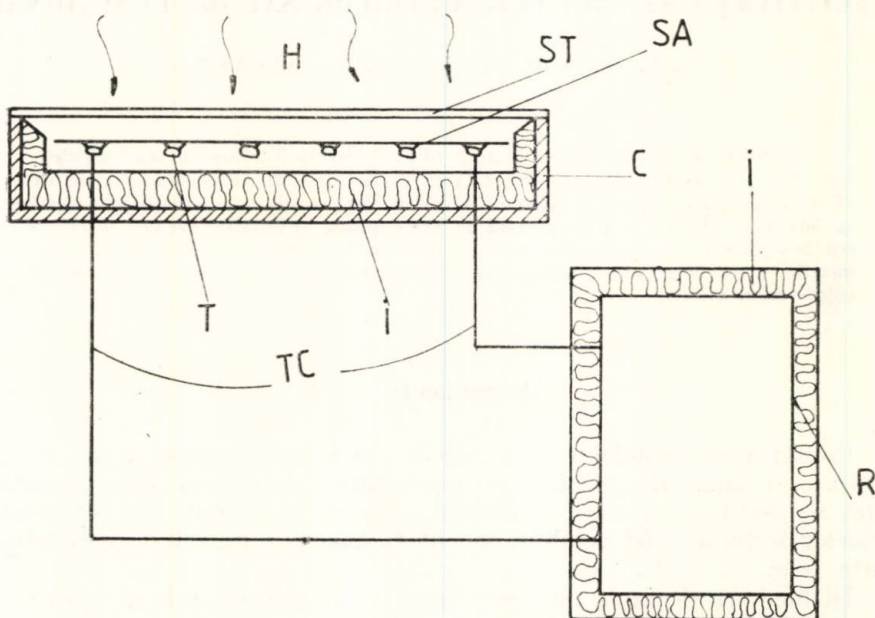


Fig. 1. Schema de principiu a instalației solare pentru încălzirea apei menajere, cu circulație naturală.

2. Modelul matematic al încălzitorului solar cu apă

Pentru o modelare matematică a încălzitorului solar cu apă vom lua în considerare următoarele ipoteze, utilizând schema circulației de apă în instalație, reprezentată în fig. 2 a.

- a) Țevile colectoare, TC , sint izolate termic; din acest motiv, diferențele de temperatură între punctele 1 — 5 și 2 — 3 sint neglijabile (fig. 2 b);
- b) Temperaturile medii ale suprafeței absorbante SA , ale țevelor T și ale rezervorului R sint egale cu temperaturile medii ale apei din ele;
- c) Temperatura medie a apei din țevi, rezervor și țevile colectoare este aceeași, și reprezintă temperatura medie a sistemului, t_m .
- d) Distribuția temperaturilor în țevi și rezervor este liniară.

Ecuatiile fundamentale ale modelului (exprimind în fond conservarea energiei) sint : ecuația de bilanț energetic pentru sistemul de conversie solar considerat și ecuația de bilanț energetic pentru rezervor.

$$\Sigma W \left(\frac{dt_m}{d\theta} \right) + \Sigma U (t_m - t_a) = \tau_e \alpha_s FARH \quad (1)$$

$$W_R \left(\frac{dt_m}{d\theta} \right) + U_R(t_m - t_a) = \dot{m} c_p (t_3 - t_5) \quad (2)$$

Ecuția de bilanț (1) arată că energia radiației solare (în unitatea de timp) transmisă și absorbită de către captorul solar este egală cu suma dintre energia termică (în unitatea de timp) acumulată de sistem și energia termică (în unitatea de timp) transferată între diferite părți ale sistemului

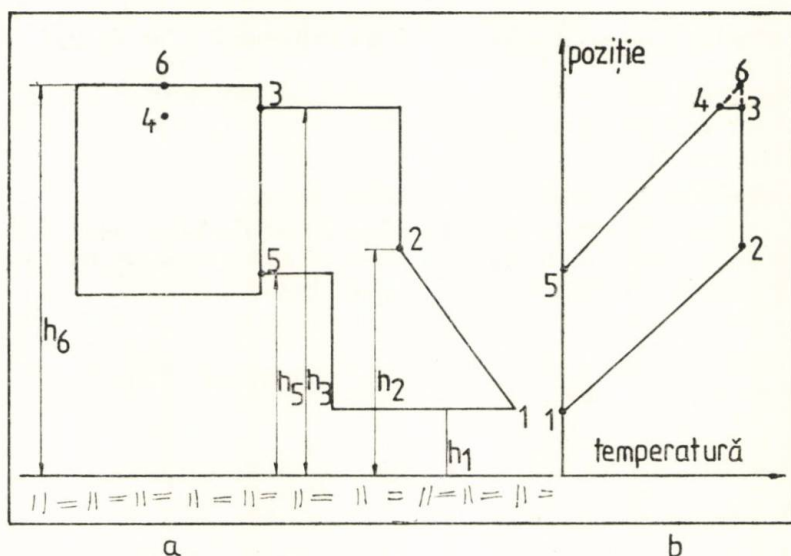


Fig. 2a. Schema circulației apei în instalația solară.

Fig. 2b. Distribuția de temperatură pentru modelul fizic propus.

și mediul ambiant. Ecuția (2) arată că suma dintre energia termică (în unitatea de timp) acumulată de rezervor și energia termică (în unitatea de timp) pierdută de către acesta este egală cu energia termică (în unitatea de timp) colectată efectiv (transferată de la captor la rezervor).

În aceste relații :

— $\Sigma W = W_{SA} + W_T + W_R + W_{aT} + W_{aR}$ reprezintă capacitatea calorică a sistemului de conversie solar; W_{SA} , W_T , W_R sînt capacitățile calorice ale suprafeței absorbante, țevilor și rezervorului, iar W_{aT} , W_{aR} sînt capacitățile calorice ale apei din țevi și din rezervor).

— $\Sigma U = U_{ST} + U_I + U_R$ reprezintă coeficientul global de pierderi al sistemului (U_{ST} , U_I , U_R sînt coeficienții globali de transfer de căldură cu mediul ai suprafeței absorbante prin suprafața transparentă, prin izolație respectiv coeficientul global de pierderi al rezervorului).

t_m — este temperatura medie a sistemului de conversie solar

t_a — este temperatura mediului ambiant

t_3, t_5 — sînt temperaturile apei la intrarea, respectiv la ieșirea din rezervor ;

$\dot{m}$ — este debitul de apă din rezervor

c_p — este căldura specifică a apei

τ_e — este transmitența efectivă a suprafeței transparente

- α_s — este coeficientul de absorbție al suprafeței absorbante S.A.
 F — este factorul de eficiență al suprafeței absorbante
 A — este aria suprafeței absorbante
 R — este un factor geometric ce depinde de poziția soarelui și de înclinarea suprafeței S.A.
 H — este intensitatea radiației solare.

3. Parametrii de funcționare ai încălzitorului solar de apă

Principalii parametri de funcționare ai încălzitorului sînt :

- temperatura apei din rezervor
- debitul de apă
- randamentul global al sistemului solar.

În vederea obținerii lor, utilizînd ecuațiile de bilanț energetic, vom aplica metoda diferențelor finite, transcriind corespunzător aceste ecuații. În aceste condiții ecuațiile (1) și (2) devin :

$$\Sigma W \frac{(t_m^{(i+1)} - t_m^{(i)})}{\Delta \theta} + \Sigma U (t_m^{(i)} - t_a) = \tau_e \alpha_s F A R H \quad (3)$$

$$W_R \frac{(t_m^{(i+1)} - t_m^{(i)})}{\Delta \theta} + U_R (t_m^{(i)} - t_a) = \dot{m} c_p (t_3 - t_5) \quad (4)$$

unde : $\Delta \theta$ este intervalul de timp considerat, iar $t_m^{(i)}, t_m^{(i+1)}$ reprezintă temperatura medie a sistemului la începutul experienței (aleasă arbitrar) respectiv după trecerea lui $\Delta \theta$.

Cu ajutorul relațiilor (3) și (4) vom putea determina teoretic caracteristicile încălzitorului.

a) *Temperatura apei din rezervor după intervalul $\Delta \theta$ rezultă din (3) :*

$$t_m^{(i+1)} = (\tau_e \alpha_s F A R H + \Sigma U t_a) \frac{\Delta \theta}{\Sigma W} + \left(1 - \Delta \theta \frac{\Sigma U}{\Sigma W}\right) \cdot t_m^{(i)} \quad (5)$$

Dacă intervalul de timp considerat pentru experiență este $\theta = n \Delta \theta$, atunci procedeul descris prin (5) se poate repeta ; astfel, plecînd de la o valoare inițială a temperaturii, t_m^* , vom ajunge la o valoare a temperaturii apei din rezervor t_m , ce corespunde sfîrșitului intervalului θ_f .

b) *Debitul de apă*

Ținînd cont că, instalația funcționează prin termosifon, condiția de circulație a apei în instalație, impune ca diferența de presiune creată în țevile colectoare să echilibreze pierderile de sarcină Δp din circuit. Deci :

$$\Delta p = \Delta p_s \quad (6)$$

unde :

$$\Delta p = \frac{1}{2} (t_5 - t_3) (2M t_m^{(i)} + N) f(s) \quad (7)$$

$$\Delta p_s = 8 \dot{m}^2 \left(f_e \frac{l}{d} + k_e \right) \frac{1}{\Pi^2 g^2 \rho^2 d^4 N^2} \quad (8)$$

În relațiile (7) și (8) :

- M și N sînt două constante experimentale
- $f(s)$ este o funcție de poziție ($f(s) = f(h_1, h_2, h_3, h_5, h_6)$)
- f_e este factorul de frecare echivalent (apare datorită frecării în țevile T , la capete și în țevile colectoare TC)
- k_e este un coeficient de pierderi la capete;
- l, d sînt lungimea, respectiv diametrul interior al unei țevi colectoare;
- N reprezintă numărul de țevi colectoare
- ρ este densitatea apei;
- g este accelerația gravitației.

Înlocuind pe $(t_5 - t_3)$ cu valoarea sa scoasă din (4), ecuația (6) devine :

$$\dot{m}^3 = - \frac{f(s)}{Ac_p} (2M t_m^{(i)} + N) \left[W_R \frac{(t_m^{(i+1)} - t_m^{(i)})}{\Delta \theta} + U_R (t_m^{(i)} - t_a) \right] \quad (9)$$

unde :

$$A \equiv \frac{16 \left(f_e \frac{l}{d} + k_e \right)}{\pi^2 g^2 \rho^2 d^4 N^2} \quad (10)$$

Odată cunoscută temperatura $t_m^{(i+1)}$ la sfîrșitul intervalului $\Delta \theta$, relația (9) va permite aflarea debitului de apă.

c) randamentul instalației

Se pot introduce :

- randamentul termic instantaneu al încălzitorului solar :

$$\eta_i = \frac{\dot{m} c_p (t_3 - t_5)}{HA} \quad (11)$$

- randamentul termic global

$$\eta_g = \frac{W_{AR} (t_m - t_m^*)}{A \int_0^{\theta_f} H d\theta} \quad (12)$$

Cunoașterea temperaturii, t_m , la sfîrșitul intervalului θ_f ne dă posibilitatea determinării randamentului global.

Utilizînd relațiile (5), (9) și (12) putem simula funcționarea în timp a sistemului, conform organigramei din fig. 3.

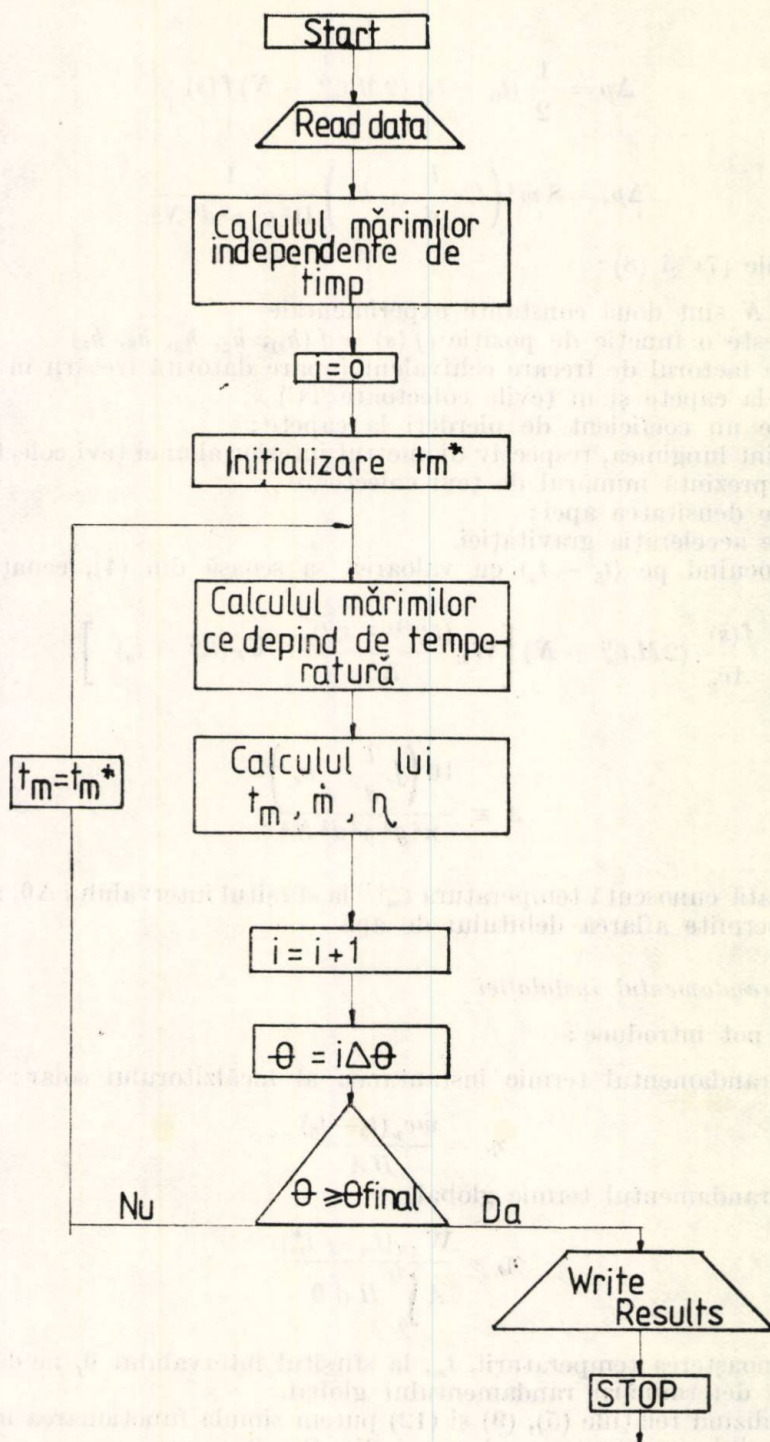


Fig. 3. Organigrama de calcul a principalilor parametri de funcționare a încălzitorului solar cu apă.

4. Influența efectului de selectivitate asupra performanțelor încălzitorului solar de apă

Pentru ameliorarea randamentului de conversie al încălzitorului solar se pot introduce straturi selective pentru cele două suprafețe active ale captorului (suprafața transparentă și suprafața absorbantă).

Straturile selective sînt straturi antireflectătoare în domeniul vizibil și reflectătoare în infraroșu. Utilizînd o schemă electrică echivalentă a încălzitorului solar, în care s-a ținut cont de efectul de selectivitate [4] putem analiza ameliorarea parametrilor de funcționare în aceste condiții.

a) temperatura apei din rezervor (T_R)

Studiul circuitului electric a permis obținerea următoarei relații [4]

$$\frac{T_A - T_R}{R_{AT}} + \frac{T_A - T_C}{R_{AC}} = G - I_1 R_{1s} - I_2 R_{2s} \quad (13)$$

unde

$$T_A = \left[\frac{[G - I_1 R_{1s} - I_2 R_{2s}]}{a} \right]^{1/4} \quad (14)$$

$$T_C = \left[\frac{[n, (G - I_1 R_{1s}) - I_2 R_{2s}]}{a} \right]^{1/4} \quad (15)$$

În aceste relații :

- T_A , T_R și T_C reprezintă temperatura suprafeței absorbante, a apei din rezervor și a suprafeței interioare a carcasei;
- G reprezintă energia radiației solare (mărime de intrare); I_1 , I_2 reprezintă fluxurile de radiație prin suprafața transparentă, respectiv prin suprafața absorbantă.
- R_{1s} și R_{2s} sînt două rezistențe optice, afectate de efectul de selectivitate, avînd expresiile date de relațiile (16) și (17)

$$R_{1s} = \frac{N_T \rho_{Ts}}{A(1 - \rho_{Ts})} + \frac{1}{A(F_{AI} + 2F_{TA})} \quad (16)$$

$$R_{2s} = \frac{\rho_{AS}}{A(1 - \rho_{AS})} + \frac{1}{A(F_{AI} + 2F_{TA})} \quad (17)$$

- ρ_{Ts} , ρ_{AS} sînt reflectanțele suprafețelor transparente și respectiv, absorbante, afectate de efectul de selectivitate;
- N_T este numărul suprafețelor transparente (plăci de sticlă)
- F_{AI} , F_{TI} , F_{TA} sînt factorii de formă ai suprafețelor (suprafață absorbantă carcasă, suprafață transparentă — carcasă, suprafața transparentă — suprafața absorbantă);

— R_{AT} și R_{AC} sînt două rezistențe termice (caracterizînd transferul de căldură suprafața absorbantă — țevi, și respectiv, suprafața absorbantă-carcasă.

— n este coeficientul de difuzie.

Cunoscînd fluxurile de radiație I_1 și I_2 , energia radiației de intrare G , valorile rezistențelor R_{1s} și R_{2s} precum și ale rezistențelor termice R_{AT} și R_{AC} se poate determina temperatura apei din rezervor (valoarea pentru regimul continuu). Se pot obține valorile temperaturii apei din rezervor pentru alte două regimuri de funcționare :

— pentru regimul tranzitoriu : $T_R(t) = T_R e^{-\frac{t}{\tau}}$

unde $\tau = R_{RI} C_R$ (reprezintă constanta de timp a rezervorului (R_{RI} este rezistența termică a izolației rezervorului, iar C_R este capacitatea lui calorică); remarcăm faptul că, impunînd valori extreme : $\tau_{\max}$ și $\tau_{\min}$ pentru timpii de încărcare și descărcare (corespunzînd la valori externe pentru temperatura inițială a rezervorului se poate obține intervalul de dimensionare al acestuia,

$$C_R \in [C_R^{(\min)}, C_R^{(\max)}]$$

— pentru regimul nesinusoidal permanent, înlocuind pe $G(t)$ cu expresia specifică acestui regim.

b) debitul masic de apă (pentru regimul nesinusoidal permanent) Se obține din relația :

$$\dot{m} = \frac{\dot{q}_R}{c_p(T_R - T_a)} = \frac{\dot{T}_A - \dot{T}_R}{R_{AT} c_p(T_R - T_a)} \quad (18)$$

unde : $\dot{q}_R$ este puterea termică utilă colectată de rezervor ; cunoașterea lui $T_R(t)$ și a lui $T_A(t)$ ne permite aflarea debitului de apă ;

c. randamentul încălzitorului

Vom introduce [4] un factor de creștere a temperaturii suprafeței absorbante datorită efectului de selectivitate

$$\gamma \equiv \frac{T_{AS}}{T_A} = \left[\frac{G - I_1 R_1 (1 - \pi_T) - I_2 R_2 (1 - \pi_A)}{G - I_1 R_1 - I_2 R_2} \right]^{1/4} \quad (19)$$

unde π_T și π_A sînt doi factori de selectivitate (al suprafeței transparente, respectiv al suprafeței absorbante), definiți prin relațiile :

$$\pi_T = \frac{R_1 - R_{1s}}{R_1}, \quad \pi_A = \frac{R_2 - R_{2s}}{R_2} \quad (20)$$

În relația (20), R_1 , R_2 sînt rezistențe optice neafectate de selectivitate.

Randamentul termic instantaneu, în cazul cînd nu avem straturi selective este :

$$\eta_i = \frac{q_R}{G} = \frac{T_A - T_R}{R_{AT} G} \quad (21)$$

iar atunci cînd se introduce straturi selective devine :

$$\eta_{is} = \frac{q_{RS}}{G} = \frac{T_{AS} - T_R}{R_{AT} G} = \frac{\gamma T_A - T_R}{R_{AT} G} \quad (22)$$

Raportînd expresiile (21) și (22), vom putea defini un factor de reducere a pierderilor

$$\Phi \equiv \frac{\eta_{is}}{\eta_i} = \frac{\gamma - \frac{T_R}{T_A}}{1 - \frac{T_R}{T_A}} \quad (23)$$

Înlocuind pe γ cu expresia sa, se obține cantitativ, într-o formă directă, influența efectului de selectivitate asupra randamentului instantaneu al încălzitorului solar cu apă. Se constată că randamentul de conversie depinde liniar de factorul de creștere a temperaturii suprafeței absorbante.

Concluzii

Folosind ecuațiile de bilanț energetic transmise cu diferențe finite s-au studiat principalii parametri de funcționare ai unui încălzitor solar de apă.

Ținînd seama de efectul de selectivitate și folosind o schemă electrică echivalentă a sistemului, s-a evidențiat ameliorarea parametrilor de funcționare prin modificarea rezistențelor optice ale celor două suprafețe active ale captorului solar.

BIBLIOGRAFIE

1. K. S. Ong, A finite-difference method to evaluate the thermal performances of a solar water heater, *Solar Energy* 16, 137, 1974.
2. S. G. Tzafestas, A. V. Spyridonos, N. G. Koumontsos, „Finite-difference modelling identification and simulation of a solar water heater”, *Solar Energy*, 16, p. 25, 1974.
3. C. Oancea, V. Fara, R. Grigorescu, „Studiul unui model matematic al captorului solar plan în vederea ameliorării performanțelor termice ale acestuia”, Sesiunea INCERC, București, 1976.
4. V. Fara, R. Grigorescu, C. Oancea, „Contributions to the study of working parameters of a water solar heater by using its electrical equivalent circuit”, *Rev. Roum. Phys.* 23, 1065 (1978).

Dynamical Model of a Solar Water Heater. Influence of Selectivity on Its Water Parameters

It is presented a dynamical model of a natural circulation solar water heater. By using the energy balance equations in the finite — difference form, we have been studied principal parameters of a solar water system. Taking into account the selectivity effect and using an electrical equivalent circuit of the solar water heater, we can get indications concerning the improvement of its parameters by changing the optical resistances of the active surfaces of the solar collector.

C.Z. 537.7: 541. 135.2

TERMODINAMICA SOLUȚIILOR CONCENTRATE DE ELECTROLIȚI

I. COEFICIENȚII DE ACTIVITATE AI PERSULFATULUI DE AMONIU ÎN SISTEME TERNARE DIN MĂSURĂTORI DE SOLUBILITATE

RODICA VÎLCU, FLORICA IRINEI, AURORA GREF, RODICA CONDEI *

Se expune metoda de calcul a coeficienților de activitate ai componenților unor soluții multicomponente de electroliți, din date privind solubilitatea lor la concentrații mari. S-au studiat sistemele ternare reprezentate de persulfatul de amoniu în amestec cu acidul sulfuric și apă și în amestec cu sulfat de amoniu și apă.

Determinarea coeficienților de activitate ai unui electrolit în soluție în prezența altui electrolit, contribuie la elucidarea unor probleme teoretice privind echilibrul ionic în sisteme multicomponente de electroliți.

Literatura de specialitate cuprinde un material vast privind coeficienții de activitate în sisteme multicomponente diluate de electroliți.

În domeniul concentrațiilor mari, calculul coeficienților de activitate este dominat de complexitatea fenomenelor caracteristice soluțiilor cu țării ionice mari.

Măsurătorile de solubilitate permit calculul coeficienților de activitate ai unui electrolit în prezența altui electrolit într-un mod ușor abordabil, chiar și la concentrații mari.

Ideea care stă la baza acestui calcul este următoarea: în orice soluție saturată binară sau multicomponentă a unui electrolit (i), produsul activităților ionice al acestui electrolit este constant ($K = m_+^{v+} \cdot m_-^{v-} \cdot \gamma_+^{v+} \cdot \gamma_-^{v-}$) la o temperatură dată (1).

În aceste condiții se poate scrie:

$$\frac{1}{v_i} \log K_i = \frac{1}{v_i} \log (S_i)_0 + \log [(\gamma_{\pm})_i] = \frac{1}{v_i} \log S_i + \log (\gamma_{\pm})_i \quad (1)$$

unde $(S_i)_0$ și S_i reprezintă produsul de solubilitate al electrolitului i în apă, respectiv într-o soluție în prezența altui electrolit, iar $[(\gamma_{\pm})_i]_0$ și $(\gamma_{\pm})_i$ sînt coeficienții de activitate molali medii ionici, corespunzători.

Din această egalitate se calculează termenul $\frac{1}{v_i} \log K_i$, știind că $\log [(\gamma_{\pm})_i]_0$ se referă la soluția saturată a electrolitului i în apă pură, iar

$$(S_i)_0 = (m_+^{v+} \cdot m_-^{v-})_0 = (v_+^{v+} \cdot v_-^{v-}) (m_i)_0^{v_i}$$

Manuscris predat redacției la data de 24 noiembrie 1979

* Prof. dr. doc; Șef lucrări dr.; Șef. lucrări dr.; Chimist, Catedra Chimie fizică

Din egalitatea

$$\frac{1}{\nu_i} \log K_i = \frac{1}{\nu_i} \log S_i + \log (\gamma_{\pm})_i \quad (2)$$

se calculează $\log (\gamma_{\pm})$, coeficientul de activitate mediu ionic al electrolitului i , într-o soluție saturată, în prezența unui electrolit, j .

Dacă electrolitul i are cationul comun cu electrolitul j , atunci

$$S_i = [(m_i)_+ + (m_j)_+]^{(\nu_i)_+} \cdot [(m_i)_-]^{(\nu_i)_-} \quad (3)$$

În felul acesta determinări precise privind solubilitatea unui electrolit în prezența altuia într-o soluție la concentrații apropiate de saturație, permit evaluarea coeficientului de activitate al electrolitului (i) a cărui concentrație este apropiată de limita de solubilitate, în prezența celui alt electrolit (j).

Rezultate experimentale

a) Sistemul $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:

S-a determinat solubilitatea persulfatului de amoniu în soluții de diferite concentrații de acid sulfuric în apă la temperatura de 293 K.

Condițiile de lucru pentru stabilirea corectă a echilibrului dintre cristalele $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ și soluția saturată în persulfat, în prezența H_2SO_4 , au fost preluate din datele lui Balej (2), ca fiind cele mai exacte.

Concentrația persulfatului de amoniu din soluție a fost determinată prin titrare cu KMnO_4 în prezență de sare Mohr. Conținutul exact în H_2SO_4 a fost stabilit prin titrare cu NaOH .

Literatura de specialitate nu dispune de valori pentru coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în apă. Aceștia au fost determinați prin relația lui Åkerlöf luind ca electrolit de referință CaCl_2 pentru care se găsesc multe date în literatură [3].

$$\log (\gamma_{\pm})_i = \log \gamma_{\text{CaCl}_2} + \frac{4}{3} m \Delta B$$

Termenul $\Delta B = B_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} - B_{\text{CaCl}_2}$ se poate calcula din valorile coeficienților osmotici determinați experimental prin metoda crioscopică.

$$\Phi_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} - \Phi_{\text{CaCl}_2} = \frac{2,303}{2} m (B_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} - B_{\text{CaCl}_2})$$

Din figura 1 care prezintă dependența parametrului de interacție $\Delta B_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{CaCl}_2}$ de concentrația soluției, se observă că la concentrații mai mari decît 1,6 molal valoarea ΔB este practic constantă, $-\Delta B_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{CaCl}_2} \simeq 0,180$, în timp ce la concentrații mici variază cu concentrația.

Tabelul 1 rezumă datele folosite pentru calculul coeficienților de activitate ai persulfatului de amoniu în apă.

Figura 2 prezintă variația coeficientului de activitate termodinamică a persulfatului în soluții $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$

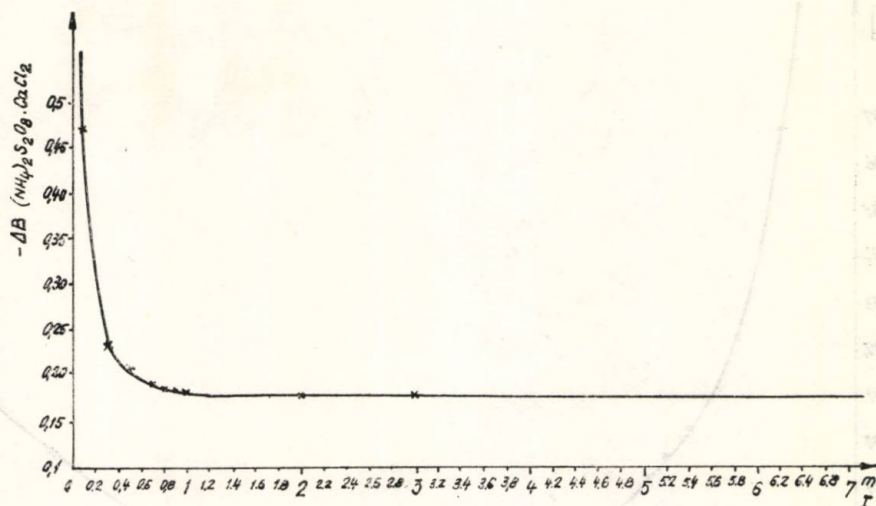


Fig. 1

Tabelul 1

Mărimi termodinamice folosite la calculul coeficienților de activitate termodinamică a persulfatului de amoniu în soluții apoase binare

m	I	Φ_{CaCl_2} (°C)	$\Phi_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$ (0°C)	$-\Delta B$	$-\log \gamma_{\text{CaCl}_2}$	$-\log \gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$	$\gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$
0,1	0,3	0,732	0,678	0,469	0,286	0,348	0,449
0,3	0,9	0,753	0,688	0,231	0,342	0,417	0,367
0,5	1,5	0,809	0,692	0,212	0,349	0,484	0,323
0,7	2,1	0,859	0,713	0,192	0,337	0,495	0,304
0,8	2,4	0,875	0,716	0,187	0,328	0,512	0,297
0,9	2,7	0,905	0,722	0,186	0,315	0,526	0,294
1,0	3,0	0,935	0,728	0,185	0,301	0,539	0,282
1,6	4,8			0,181	0,191	0,576	0,264
2,0	6,0	1,182	0,770	0,180	0,101	0,581	0,262
3,0	9,0	1,560	0,784	0,181	0,171	0,556	0,279

Atât în tabelul 1, cât mai ales din Figura 2 se observă că pentru concentrația corespunzătoare limitei de solubilitate la 20°C, egală cu 3,478 molal, se obține prin extrapolare $(\gamma_{\pm})_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} = 0,298$.

Folosind prima egalitate a relației (1) unde $(\gamma_{\pm})_0 = 0,298$, iar

$$(S_0)_i = (2^2 \cdot 1^1) (3,478)^3, \text{ se găsește}$$

$$\frac{1}{3} \log K_i = 0,2169$$

Cu această valoare s-au calculat cu ajutorul relației (2) coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în soluții de acid sulfuric. Datele obținute sînt cuprinse în tabelul 2.

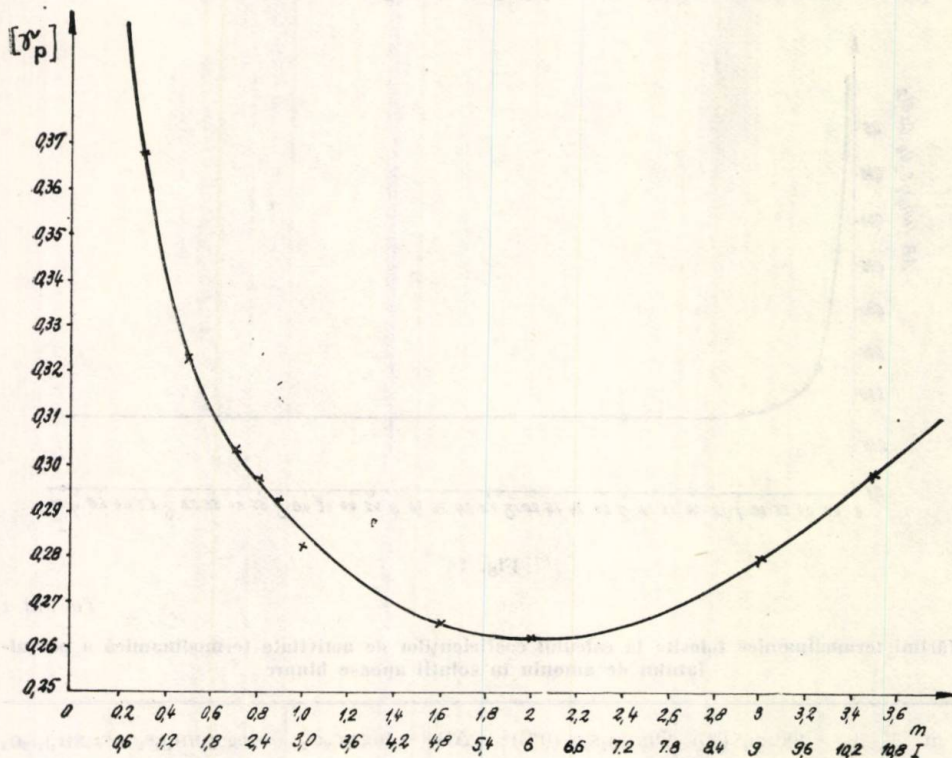


Fig. 2

Tabelul 2

Coeficienții de activitate ai $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ în sistemul $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$m(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$m\text{H}_2\text{SO}_4$	m_{total}	$\sqrt{I}$	$\frac{m(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}{m_{\text{total}}}$	$[\gamma_{\pm}](\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\alpha(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{SO}_4$
3,478	0	3,478				
2,829	1,045	3,875	3,409	0,736	0,367	0,066
2,609	1,494	4,103	3,508	0,636	0,398	0,065
2,472	1,739	4,211	3,554	0,587	0,419	0,064
2,334	2,084	4,418	3,640	0,528	0,447	0,060
2,231	2,229	4,460	3,658	0,500	0,465	0,059
2,115	2,542	4,657	3,738	0,454	0,491	0,058
1,844	3,203	5,047	3,891	0,365	0,563	0,057
1,623	3,818	5,441	4,040	0,298	0,639	0,056
1,328	4,879	6,207	4,315	0,214	0,781	0,053
1,279	5,156	6,435	4,394	0,198	0,811	0,048

În relația (3) s-a folosit pentru persulfatul de amoniu în soluția de acid sulfuric: $m_+^{v+} = [2m(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]^2$ și $m_-^{v-} = m(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Deoarece în cadrul unei serii de determinări variază atât concentrația persulfatului de amoniu cât și a acidului sulfuric am considerat mai concludentă reprezentarea grafică a variației coeficienților de activitate cu fracția molară a persulfatului din amestecul cu acid sulfuric

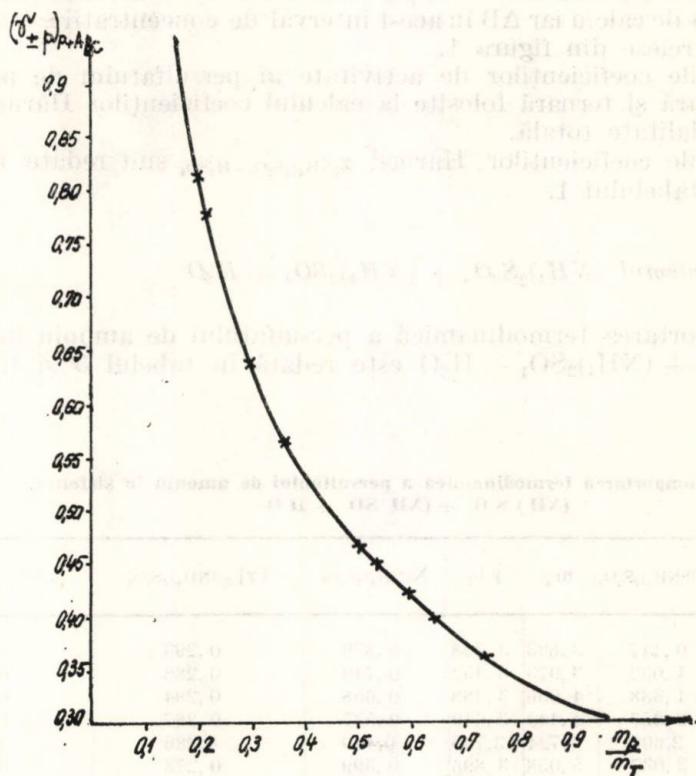


Fig. 3

Se remarcă o variație monotonă a coeficientului cu concentrația pentru persulfat ceea ce arată inexistența combinațiilor chimice sau a compuşilor de altă natură între componenții soluției, în domeniul de concentrații indicat. Acest fapt este în deplină concordanță cu concluziile ce se desprind la examinarea diagramelor de solubilitate obținute de Balej (2).

Tot din grafic se vede clar că datele noastre experimentale respectă regularitatea

$$\lim (\gamma_{\pm})_{(NH_4)_2S_2O_8} = (\gamma_{\pm}^0)_{(NH_4)_2S_2O_8}$$

$$X_{(NH_4)_2SO_4} \rightarrow 1$$

pentru molalitate totală constantă. Aceasta este în acord cu considerațiile lui Harned și Robinson (1) privind comportarea electroliților în amestecuri multicomponente concentrate. (4)

Avînd coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în soluția ternară s-au putut calcula coeficienții Harned $\alpha_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{H}_2\text{SO}_4}$ în soluțiile ternare, cu concentrațiile totale cuprinse între 3,315 — 6,435 molal. Pentru coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în apă s-au folosit valorile calculate cu ecuația Åckerlöf unde electrolitul de referință este clorura de calciu iar ΔB în acest interval de concentrații $\approx -0,180$ așa după cum reiese din figura 1.

Valorile coeficienților de activitate ai persulfatului de amoniu în soluția binară și ternară folosite la calculul coeficienților Harned sînt la aceeași molalitate totală.

Valorile coeficienților Harned $\alpha_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{H}_2\text{SO}_4}$ sînt redată în ultima coloană a tabelului 1.

b) Sistemul $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Comportarea termodinamică a persulfatului de amoniu în sistemul $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ este redată în tabelul 3 și fig. 4.

Tabelul 3

Comportarea termodinamică a persulfatului de amoniu în sistemul
(NH) SO + (NH SO + H O

$m_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$	$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	m_T	$\sqrt{I_T}$	$X_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$	$[\gamma]_{\pm(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$	$\alpha_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{H}_2\text{SO}_4}$
3,246	0,447	3,693	3,328	0,879	0,293	0,044
2,941	1,032	3,973	3,452	0,740	0,288	0,043
2,667	1,388	4,056	3,488	0,658	0,294	0,042
2,383	2,057	4,440	3,649	0,537	0,287	0,041
2,124	2,600	4,724	3,765	0,449	0,286	0,040
2,022	3,037	5,058	3,896	0,399	0,278	0,039
1,819	3,259	5,078	3,903	0,358	0,287	0,038
1,500	4,073	5,573	4,088	0,269	0,288	0,032
1,235	4,690	5,925	4,216	0,208	0,295	0,027
0,700	5,115	5,815	4,177	0,120	0,361	0,011
0,380	5,3683	5,748	4,15	0,066	0,446	-0,099
0,206	5,527	5,733	4,14	0,036	0,549	-0,023

Mărimile prezentate au semnificația celor din tabelul 2. Pentru calculul coeficienților de activitate s-a folosit aceeași valoare

$[\gamma_{\pm}]_0 = 0,298$, pentru limita de solubilitate a persulfatului în apă $[m = 3,478]$ și deci $\frac{1}{3} \log K_i = 0,2169$.

Pentru calculul mărimii S_i din ecuația 3, s-au aplicat molalitățile ionice, în forma :

$$m_+^{v+} = (2m_p + 2m_s)^2 = 4m_T^2$$

$$m_-^{v-} = m_p$$

În fig. 4 este redată variația coeficienților de activitate ai persulfatului de amoniu din sistemul ternar.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ în funcția de fracția molară a persulfatului de amoniu.

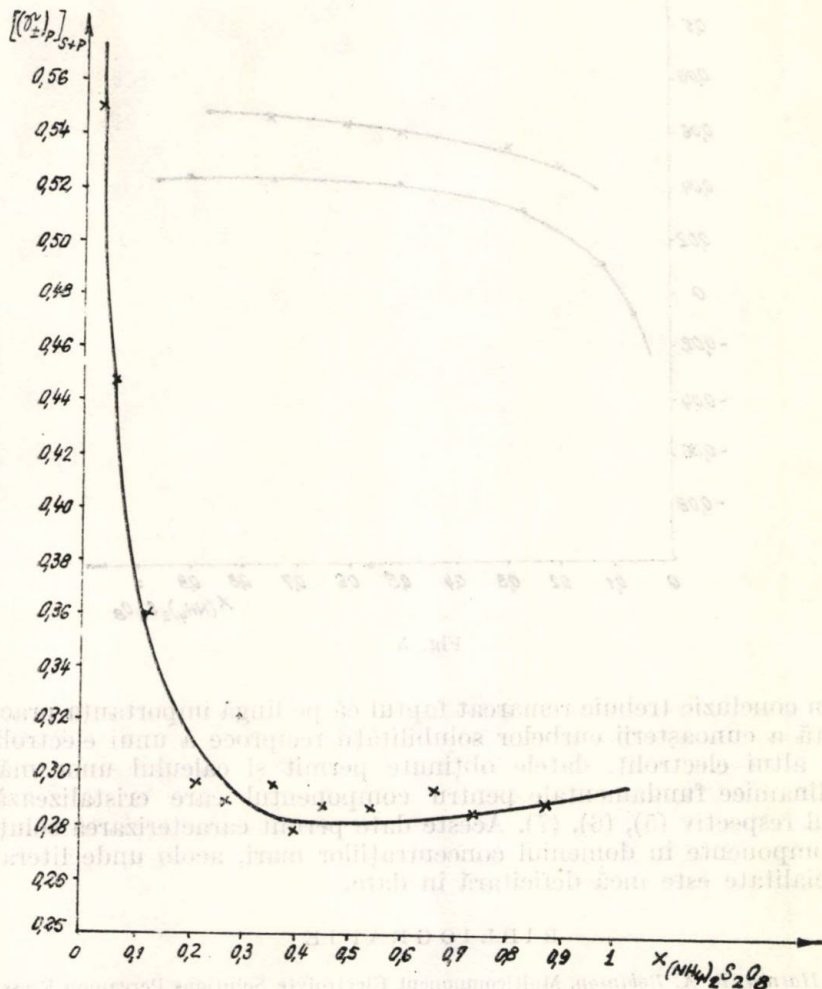


Fig. 4

Se verifică și în acest caz regularitatea

$$\lim_{x_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} \rightarrow 1} (\gamma_{\pm})_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} \longrightarrow (\gamma_{\pm}^0)_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$$

În figura 5 sint prezentate curbele de variație ale coeficienților Harned ai persulfatului de amoniu în soluțiile ternare

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ și respectiv $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ cu fracția molară a persulfatului

Se remarcă din valorile coeficienților Harned, intensificarea interacțiilor dintre ioni în sistemul persulfat de amoniu + acid sulfuric + apa com-

parativ cu sistemul cu cation comun persulfat de amoniu + sulfat de amoniu + apă.

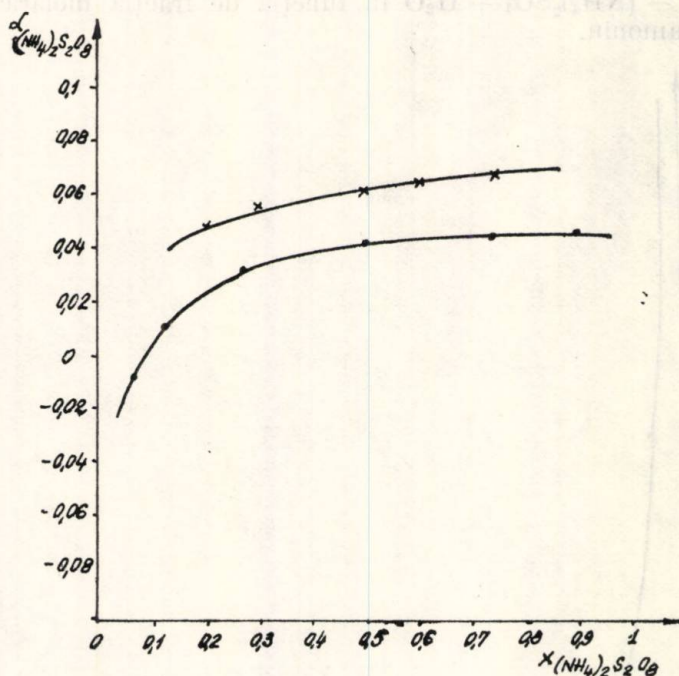


Fig. 5

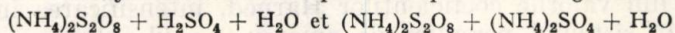
În concluzie trebuie remarcat faptul că pe lângă importanța practică, imediată a cunoașterii curbelor solubilității reciproce a unui electrolit în soluția altui electrolit, datele obținute permit și calculul unor mărimi termodinamice fundamentale pentru componentul care cristalizează în sistemul respectiv (5), (6), (7). Aceste date permit caracterizarea soluțiilor multicomponente în domeniul concentrațiilor mari, acolo unde literatura de specialitate este încă deficitară în date.

BIBLIOGRAFIE

1. H. S. Harned, R. A. Robinson, Multicomponent Electrolyte Solutions Pergamon Press 1968 chapt. 7.
2. J. Balej, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 30, 2663 (1965).
3. H. S. Harned, B. B. Owen, The Phys. Chem. of Electrolytic Solutions 1959 chapt. 14.

La thermodynamique des solutions concentrées d'électrolytes Les coefficients d'activité du persulfate d'ammonium dans des systèmes ternaires, en utilisant des mesures de solubilité

On expose la méthode de calcul des coefficients d'activité pour les composants de quelques solutions électrolytiques ayant plusieurs composants, en utilisant les données concernant leurs solubilités dans les solutions concentrées. On a étudié les systèmes ternaires représentés par les mélanges suivants :



REDUCEREA OXIDULUI DE NICHEL PE SUPORT NEREDUCTIBIL

1. MODEL PENTRU REDUCEREA OXIDULUI DE NICHEL PE SUPORT

E. SEGAL, P. POPESCU

Lucrarea are drept obiect prezentarea unui model original al reducerii oxidului de nichel suportat, cu luarea în considerare a dimensiunilor cristalitelor fazei reducibile.

Studiul reducerii oxidului de nichel în hidrogen a făcut obiectul a numeroase lucrări [1 — 12]. S-a stabilit astfel că reducerea începe în jurul temperaturii de 200°C, iar viteza și gradul final de reducere scad la creșterea temperaturii de calcinare prealabilă a oxidului de nichel [1,2]. La reducerea oxidului de nichel N10 pur s-a pus în evidență existența unei perioade de inducție [3—6], curba de reducere (grad de reducere în funcție de timp la temperatură constantă) avînd o formă de S caracteristică (fig. 1). Pentru explicarea apariției perioadei de inducție, precum și

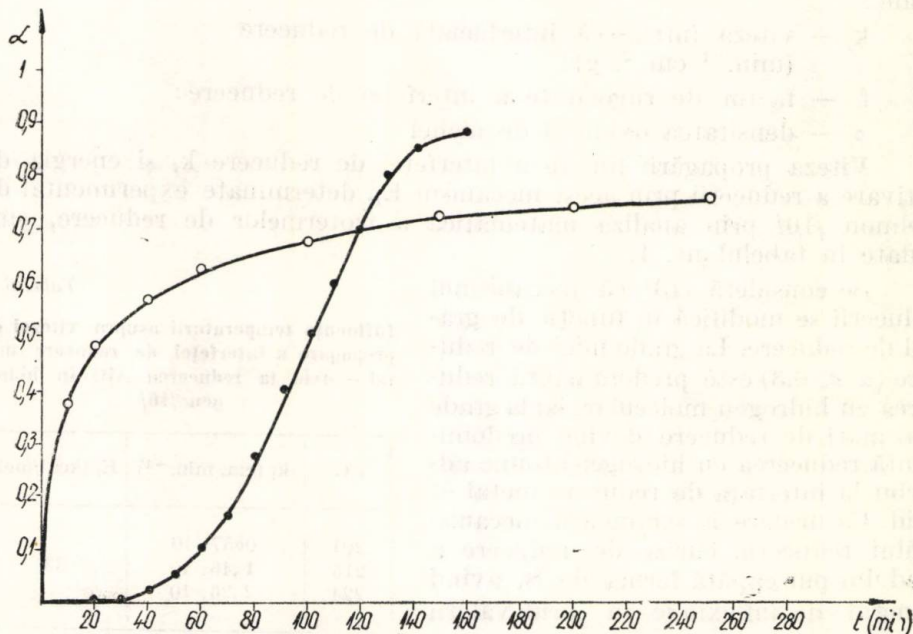


Fig. 1. Curbe tipice de reducere în hidrogen a oxidului de nichel NiO la 200°C [27] (.) și a unui catalizator NiO/Al₂O₃ preparat prin coprecipitare, la 350°C [26] (o).

pentru determinarea cineticii de reducere a oxidului de nichel, Mampe /7/ și Delmon /6, 8, 9/ au fundamentat teoria nucleației, conform căreia reducerea este inițiată în anumite puncte de pe suprafața oxidului (nuclei de reducere), dezvoltându-se ulterior prin propagare izotropă în masa particulei de oxid sub forma unei interfețe de reducere (fig. 2). Fenomenul

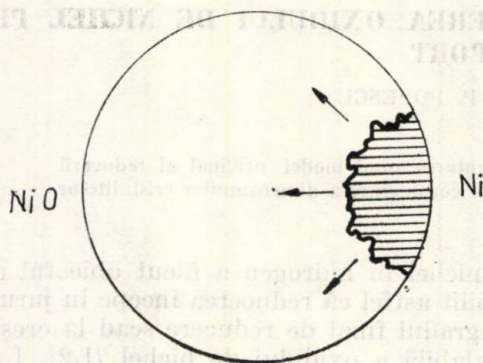


Fig. 2. Reprezentarea schematică a unei particule de oxid de nichel conținând un nucleu de nichel redus /10/.

de propagare al interfeței de reducere metal — oxid a fost pus în evidență prin microscopie electronică și prin determinarea variației suprafețelor specifice ale nichelului redus și oxidului de nichel, folosind tehnica dizolvării selective a nichelului metalic în soluție de brom în alcool metilic /10, 11/

Viteza liniară de propagare a interfeței de reducere, metal — oxid k_i (cm. min.⁻¹) se poate calcula /12/ din relația :

$$k_i = k_I \frac{f}{\rho} = A_I \frac{f}{\rho} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

unde :

k_I — viteza intrinsecă interfacială de reducere (min.⁻¹ cm.⁻². g);

f — factor de rugozitate a interfeței de reducere;

ρ — densitatea oxidului de nichel

Viteza propagării liniare a interfeței de reducere k_i și energia de activare a reducerii prin acest mecanism E_i , determinate experimental de Delmon /10/ prin analiza matematică a izotermelor de reducere, sint redată în tabelul nr. 1.

Se consideră /13/ că mecanismul reducerii se modifică în funcție de gradul de reducere. La grade mici de reducere ($\alpha < 0,3$) este predominantă reducerea cu hidrogen molecular, iar la grade mai mari de reducere devine predominantă reducerea cu hidrogen atomic adsorbit la interfața de reducere metal — oxid. Ca urmare a schimbării mecanismului reducerii, curba de reducere a oxidului pur capătă forma de S, avînd punctul de inflexiune în jurul valorii $\alpha = 0,3$.

Micșorarea sau dispariția perioadei de inducție a reducerii oxidului de nichel se pot realiza prin germinație artificială (introducerea unor cantități mici de platină, paladiu, oxid de cupru, etc. în oxidul de nichel

Tabelul 1

Influența temperaturii asupra vitezei de propagare a interfeței de reducere metal — oxid la reducerea NiO în hidrogen /10/

t°C	k_i (cm. min. ⁻¹)	E_i (kcal/mol)
201	0,57. 10	33
216	1,46. 10	
224	2,26. 10	

/14 — 18/, pretratament cu acid formic /19/ sau cu vapori organici /20, 21/, contaminarea accidentală a oxidului de nichel cu vapori organici, etc.).

Reducerea catalizatorilor de oxid de nichel pe suport nereductibil (Al_2O_3 , SiO_2) diferă de reducerea oxidului de nichel pur prin următoarele :

— Temperatura necesară reducerii este cu 100—150 grade mai mare la catalizatorii pe suport, reductibilitatea scăzând în ordinea $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \alpha\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ /22, 23/;

— Curba de reducere a oxidului de nichel pe suport nu mai are forma de S /15/, reacția de reducere fiind de ordinul I la grade mici de reducere /13, 24/ (fig. 1);

— Gradul maxim de reducere al oxidului de nichel în prezența unui oxid nereductibil nu depășește în general valoarea $\alpha = 0,9$, chiar la temperaturi ridicate /15, 25/.

Ecuatiile cinetice propuse pentru reducerea oxidului de nichel în catalizator cu suport /13, 24, 26/ se verifică experimental numai pentru domenii limitate ale gradului de reducere. Autorii citați explică acest fenomen prin variația mecanismului reducerii în funcție de gradul de reducere al oxidului de nichel.

În lucrare se va prezenta un nou model al reducerii oxidului de nichel în prezența unui suport nereductibil, cu ajutorul căruia se obține o ecuație cinetică valabilă pentru întregul interval de grad de reducere.

Stadiul limitativ de viteză al procesului de reducere

Se consideră că reducerea oxidului de nichel în prezența suportului nereductibil are loc prin mecanismul de nucleație Mampel — Delmon similar cu reducerea oxidului pur /6 — 10/. Se admite că valorile vitezei de propagare liniară a interfeței de reducere metal — oxid prezentate în tabelul 1 sînt valabile și pentru oxidul de nichel pe suport nereductibil. Variația logaritmului acestei viteze de propagare în funcție de inversul

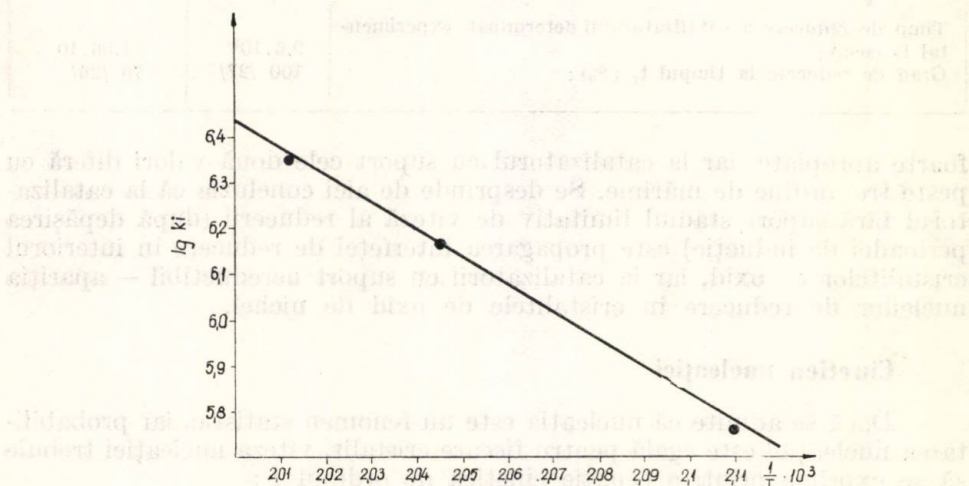


Fig. 3. Variația vitezei de propagare a interfeței de reducere metal — oxid în funcție de temperatură (conform datelor din tabelul nr. 1).

temperaturii absolute este liniară (fig. 3), fapt ce permite calcularea cu aproximație, prin extrapolare, a valorilor pentru temperaturile utilizate la reducerea oxidului de nichel din catalizatorii cu suport nereductibil (350 — 450°C). În tabelul nr. 2 se redau valorile astfel calculate ale vitezei de deplasare a interfeței de reducere metal-oxid.

Tabelul 2

Temperatura °C	k_1 (cm. sec. ⁻¹)
350	5,8. 10
400	1,3. 10
450	2,3. 10

Chiar dacă valorile din tabelul nr. 2 au numai un caracter orientativ, pe baza lor se poate stabili diferența între cinetica reducerii oxidului de nichel fără suport sau în prezența unui suport nereductibil (tabel nr. 3).

Din tabel se observă că la catalizatorul fără suport valorile pentru timpul de reducere a unui cristalit și timpul de reducere experimental sînt

Tabelul 3

Date comparative pentru reducerea oxidului de nichel pur (A) și a oxidului de nichel pe suport AlO conținînd 40 — 50 %Ni (B)

	A	B
Temperatura de reducere (°C)	200/27/	350/26/
Perioadă de inducție a reducerii:	da /3—6/	nu /15/
Viteză de propagare a interfeței de reducere conform tabelelor 1 și 2 v (cm./s.):	9,5. 10 ⁻⁹	5,8. 10 ⁻⁶
Diametrul mediu al cristalitelor NiO d (cm.):	1. 10 ⁻⁴ /12/	5. 10 ⁻⁶ /25/
Timp de reducere a unui cristalit $\tau = \frac{d}{v}$ (secunde);	1,05. 10 ⁴	8,6. 10 ⁻¹
Timp de reducere a catalizatorului determinat experimental t_r (sec.):	9,6. 10 ³	1,56. 10
Grad de reducere la timpul t_r (%):	100 /27/	75 /26/

foarte apropiate, iar la catalizatorul cu suport cele două valori diferă cu peste trei ordine de mărime. Se desprinde de aici concluzia că la catalizatorul fără suport stadiul limitativ de viteză al reducerii (după depășirea perioadei de inducție) este propagarea interfeței de reducere în interiorul cristalitelor de oxid, iar la catalizatorii cu suport nereductibil — apariția nucleilor de reducere în cristalitele de oxid de nichel.

Cinetica nucleației

Dacă se admite că nucleația este un fenomen statistic, iar probabilitatea nucleației este egală pentru fiecare cristalit, viteza nucleației trebuie să se exprime printr-o ecuație cinetică de ordinul I:

$$n_t = n_0 (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

unde :

n_t — numărul cristalitelor reduse la timpul t ;

n_0 — numărul inițial de cristalite;

k — constanta vitezei de nucleație.

Relația (2) se mai poate scrie :

$$\frac{n_t}{n_0} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

unde raportul n_t/n_0 are semnificația de probabilitate ca unul din cristalite să fie redus la timpul t :

$$\frac{n_t}{n_0} = P_t \quad (4)$$

Considerînd efectul final al nucleației, raportul n_t/n_0 capătă semnificația de grad de reducere la timpul t :

$$\frac{n_t}{n_0} = \alpha_t \quad (5)$$

Așa cum s-a menționat, viteza de reducere nu este descrisă de o ecuație cinetică de ordinul I decît pentru valori relativ mici ale gradului de reducere. În figura 4 s-au reprezentat grafic o curbă experimentală de reducere și o curbă calculată din relația :

$$\alpha_t = 1 - e^{-kt} \quad (6),$$

unde valoarea constantei k s-a ales astfel încît cele două curbe să se intersecteze în punctul de ordonată $\alpha = 0,5$. Se observă că viteza reducerii este mai mare la grade mici de reducere și mai mică la grade mari de reducere comparativ cu viteza corespunzătoare curbei calculate. Nerespectarea unei ecuații cinetice de ordinul I pentru întregul interval de grad de reducere se poate datora dependenței probabilității de nucleație de mărimea cristalitelor de oxid de nichel.

Se vor considera în continuare două cazuri limită ale nucleației : nucleația ca fenomen de volum sau ca fenomen superficial.

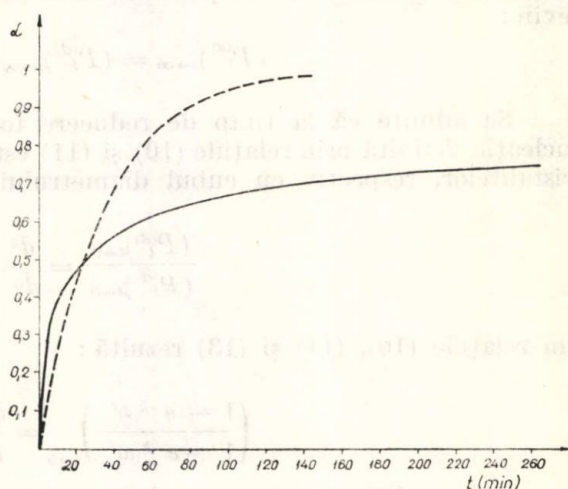


Fig. 4. Curba experimentală de reducere a catalizatorului $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /26/ (linie continuă) și curba calculată conform ecuației 6 (linie întreruptă) pentru $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ se}^{-1}$.

a). *Nucleația ca fenomen de volum.*

Se consideră un grup de cristalite avînd un diametru oarecare d și un grup de cristalite avînd diametrul egal cu diametrul mediu al cristallitelor din catalizator $\bar{d}$:

$$\bar{d} = \frac{\sum d n_0^{(d)}}{\sum n_0^{(d)}} \quad (7)$$

unde $n_0^{(d)}$ este numărul inițial de cristalite de diametru d .

Pentru cele două grupuri de cristalite, ecuația (3) devine:

$$\frac{n_0^{(d)}}{n_t^{(d)}} = 1 - e^{-k_{(d)}t} \quad (8)$$

respectiv:

$$\frac{n_t^{\bar{d}}}{n_o^{\bar{d}}} = 1 - e^{-k_{(\bar{d})}t} \quad (9)$$

unde:

$k_{(d)}$ și $k_{(\bar{d})}$ sînt constantele vitezelor de nucleație pentru cristalitele de diametru d sau $\bar{d}$.

Considerînd și relația (4), ecuațiile (8) și (9) devin:

$$P_t^{(d)} = 1 - e^{-k_{(d)}t} \quad (10)$$

$$P_t^{(\bar{d})} = 1 - e^{-k_{(\bar{d})}t} \quad (11)$$

unde $P_t^{(d)}$ și $P_t^{(\bar{d})}$ sînt probabilitățile ca unul din cristalitele de diametru d , respectiv $\bar{d}$, să sufere fenomenul de nucleație la timpul t .

Este evident că la timp de reducere foarte lung relațiile (10) și (11) devin:

$$(P_t^{(d)})_{t \rightarrow \infty} = (P_t^{(\bar{d})})_{t \rightarrow \infty} = 1 \quad (12)$$

Se admite că la timp de reducere foarte scurt probabilitatea de nucleație definită prin relațiile (10) și (11) este proporțională cu volumul V al cristallitelor, respectiv cu cubul diametrului cristallitelor:

$$\frac{(P_t^{(d)})_{t \rightarrow 0}}{(P_t^{(\bar{d})})_{t \rightarrow 0}} = \frac{d^3}{\bar{d}^3} \quad (13)$$

Din relațiile (10), (11) și (13) rezultă:

$$\left(\frac{1 - e^{-k_{(d)}t}}{1 - e^{-k_{(\bar{d})}t}} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{d^3}{\bar{d}^3} \quad (14)$$

Înlocuind condiția $t \rightarrow 0$ cu condițiile echivalente:

$$\begin{cases} k_{(d)}t \ll 1; \\ k_{(\bar{d})}t \ll 1. \end{cases} \quad (15)$$

și considerînd semnificativi numai primii doi termeni din dezvoltarea în serie a celor două exponențiale, relația (14) devine :

$$\frac{k_{(d)}}{k_{(\bar{d})}} = \frac{\bar{d}^3}{d^3} \quad (16)$$

b) Nucleația ca fenomen superficial.

Se poate considera că suprafața cristalitelor este mai susceptibilă de a suferi procese de nucleație, datorită eterogenității energetice mai accentuate a oxidului de nichel superficial și concentrației mai mari a hidrogenului. Admițînd, prin analogie cu cazul precedent, că la timp de reducere foarte scurt probabilitatea nucleației este proporțională cu suprafața cristalitelor, respectiv cu pătratul diametrului, se obține printr-un calcul similar relația :

$$\frac{k_{(d)}}{k_{(\bar{d})}} = \frac{d^2}{\bar{d}^2} \quad (17)$$

Determinările efectuate prin microscopie electronică [3, 12] au demonstrat producerea fenomenului de nucleație la suprafața cristalitelor de oxid de nichel. Relația (17) este valabilă în ipoteza că probabilitatea de nucleație raportată la unitatea de suprafață este independentă de mărimea cristalitelor de oxid de nichel. În caz contrar, această relație se poate corecta corespunzător în scopul includerii acestei dependențe.

Concluzii

1. În modelul propus se consideră că factorul determinant ce influențează reductibilitatea cristalitelor de oxid de nichel pe suport nereductibil este mărimea acestor cristalite.

2. În ipoteza că fenomenul de nucleație a nichelului redus în cristalitele de oxid de nichel este spontan, ecuația cinetică a nucleației pentru cristalite monodisperse este de ordinul I.

3. Deoarece nucleația constituie stadiul limitativ de viteză al reducerii, viteza reducerii cristalitelor monodisperse de oxid de nichel se va putea exprima de asemenea printr-o ecuație cinetică de ordinul I.

4. Dependența constantei vitezei de nucleație de diametrul cristalitelor de oxid de nichel este funcție de mecanismul considerat al fenomenului de nucleație (ecuațiile 16 și 17).

5. Datorită proprietăților specifice ale suprafeței, nucleația superficială este mai probabilă decît nucleația de volum, fapt evidențiat experimental [3, 12].

Cinetica reducerii catalizatorilor conform acestui model se va prezenta într-o altă lucrare.

BIBLIOGRAFIE

1. Shirokov Yu. G., Zh. Prikl. Khim. 46, 2, 1973, p. 287.
2. Pospisil M., Cabicar ., Coll. Czech. Chem. Comm. 35, 5, 1970, p. 1319.
3. Charcosset H., Frety R., Reactiv. Solids, Proc. Intern. Symp. 6th, 1969, p. 171.

4. Rozhdestvenskii V. P., Volgina L., Strokova T. P. *Zh. Prikl. Khim.* **40**, 4, 1967, p. 705.
5. Frety R., Charcosset H., *Compt. Rend. Nat. Congr. Savantes* **91**, 2, 1967, p. 91.
6. Delmon B., *Rev. Inst. Fr. Petrole* **20**, 4, 1965, p. 615.
7. Mampel K., *Z. Phys. Chem. A* **187**, 1940, p. 43; 235.
8. Delmon B., *Rev. Inst. Fr. Petrole* **17**, 2, 1962, p. 243.
9. Delmon B., *Rev. Inst. Fr. Petrole* **20**, 5, 1965, p. 804; **20**, 6, 1965, p. 938.
10. Charcosset H., Frety R., Grange P., Labbe G., Soldat A., Trambouze Y., *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **68**, 1, 1971, p. 49.
11. Charcosset H., Dalmat G., Frety R., Leclercq C., *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **264**, 1967, p. 151.
12. Charcosset H., Grange P., Trambouze Y., *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **273**, 1971, p. 1298.
13. Banerjee A. K., Naidu S. R., Ganguli N. C., Sen S. P., *Technology (India)* **11**, 2-3, 1974, p. 162.
14. Ilchenko N. I., *Usp. Khim.* **41**, 1, 1972, p. 84.
14. Roman A., Delmon B., *J. Catalysis* **30**, 3, 1973, p. 333.
16. Roman A., Delmon B., *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **273**, 20, 1971, p. 1310.
17. Charcosset H., Frety R., Grange P., Trambouze Y., *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **267**, 26, 1968, p. 1746.
18. Veohrvren H., Delmon B., *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **261**, 1, 1966, p. 33.
19. Delmon B., *Rev. Nickel* **2**, 1965, p. 46.
20. Tournayan L., Frety R., Charcosset H., Trambouze Y., *Ind. Chim. Belge* **38**, 5, 1973, p. 496.
21. Frety R., Charcosset H., Turlier P., Trambouze Y., *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **274**, 6, 1972 p. 571.
22. Vigner S., Jeannot F., *Gas (Roma)* **15**, 11, 1965, p. 340.
23. Hiroshi Hagigara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 12, 1965, p. 2163.
24. Chirulescu T., Ciobanu C., Șerban Gh., *Rev. Roum. Chim.* **17**, 9, 1972, p. 1509.
25. Bousquet J. L., Dalmat, Imelik G., Leclercq C., *J. Microscopy (Paris)* **9**, 3, 1970, p. 301.
26. Bousquet J. L., Gravelle P. C., Teichner S. j., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 1969, p. 2229.
27. Charcosset H., Frety R., Soldat A., Trambouze Y., *J. Catalysis* **22**, 2, 1971, p. 204.

Reduction of Nickel Catalysts on Irreducible Support. 1. A Model for the Supported Nickel Oxide Reduction.

The paper aims to give a model for the supported nickel oxide reduction taking into account the crystallite sizes of the reducible phase.

C.Z.: 546.93'94 + 547.55

STEREOCHIMIA UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE RODIULUI ȘI IRIDIULUI CU TRIBENZILARSINA

DUMITRU NEGOIU, ILEANA ȘERBAN*

Au fost înregistrate spectrele IR în domeniul $450-260\text{ cm}^{-1}$ ale combinațiilor complexe ale rodiului și iridiului cu tribenzilarsina de tipul: $[\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}$); $[\text{MHCL}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}$); $[\text{MX}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$); $[\text{MX}_3\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$); $[\text{MClL}_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}$). Spectrele obținute relevă o dependență marcantă a frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ de natura ligandului L aflat în *trans* față de halogen. Spectrele IR corelate cu valorile momentelor de dipol au fost folosite la elucidarea unor probleme de stereochimie.

Introducere

Este bine cunoscut că labilitatea unui anumit ligand într-o combinație complexă precum și tăria legăturii pe care o formează cu un atom metalic, pot fi afectate de alți liganzi, în special de cei aflați în poziție *trans* față de ligandul considerat.

În general, există bune corelări între frecvențele vibrației de valență metal-halogen și efectul *trans* al ligandului aflat în poziție *trans* față de halogen. S-a constatat că o creștere a efectului *trans* al ligandului determină o descreștere a frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-X}}$ și deci o slăbire a tăriei legăturii M-X .

Pe baza spectrelor IR înregistrate în domeniul $450-220\text{ cm}^{-1}$ pentru halogenocarbonili complecși ai iridiului (III), Jenkins și Shaw (1) au grupat frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ în trei grupe care depind de ligandul situat în *trans*:

1) Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ cuprinse între $320-303\text{ cm}^{-1}$ corespund combinațiilor complexe în care clorul este *trans* față de alt clor.

2) Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ cuprinse între $278-262\text{ cm}^{-1}$ corespund combinațiilor complexe în care clorul este *trans* față de arsină sau fosfină.

3) Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ cuprinse între $249-246\text{ cm}^{-1}$ corespund combinațiilor complexe în care clorul este *trans* față de hidrogen.

Aceste observații au fost extinse și la combinațiile complexe analoge ale rodiului (III).

Pentru combinațiile complexe plan-patrate ale rodiului (I) și iridiului (I) de forme $[\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2]$ (L = fosfină sau arsină), studiile de raze X(2)

precum și determinările de moment de dipol (3) pledează pentru o structură *trans* (simetrie C_{2v}).

Argumente în plus în acest sens au adus spectrele din infraroșul îndepărtat care conțin o bandă de absorbție cuprinsă între 295–310 cm^{-1} caracteristică clorului *trans* față de oxidul de carbon.

S-a constatat că atât pentru combinațiile complexe ale rodiului (I) și iridiului (I) cât și pentru cele ale rodiului (III) și iridiului (III) pozițiile acestor benzi variază numai cu natura ligandului (L) aflat în *trans* față de halogen și depind foarte puțin de ligandul sau de substituentul existent la atomul donor al ligandului care se află în poziție *cis*. Astfel, s-a găsit că valorile frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ în combinațiile complexe cu arsine sînt cu aproximativ 7 cm^{-1} mai scăzute decît pentru cele cu fosfine.

Aceste observații au fost folosite în atribuirea stereochemiei combinațiilor complexe respective precum și pentru a face un studiu comparativ al tăriei legăturii M–X.

Rezultate și discuții

Au fost înregistrate spectrele IR ale combinațiilor complexe ale iridiului (I) și (III) și rodiului (I) și (III) cu tribenzilarsina de tipul: $[\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2]$ (M = Rh, Ir), $[\text{MX}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ (M = Rh, Ir), $[\text{MHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ (M = Ir), $[\text{MX}_3\text{L}_3]$ (M = Rh, Ir), $[\text{MXL}_3]$ (M = Rh) în domeniul 450–260 cm^{-1} .

Studiul benzilor de absorbție din acest domeniu precum și determinările de moment de dipol au fost de un real folos în atribuirea stereochemiei combinațiilor complexe sintetizate.

Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ pentru compușii studiați sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Benzile de absorbție $\nu_{\text{M-Cl}}$ pentru combinațiile complexe ale rodiului și iridiului

Compusul	Frecvențele $\nu_{\text{M-Cl}}$ (cm^{-1})	Alte benzi slabe (cm^{-1})
<i>trans</i> – $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$	312, 307	326, 412, 436
<i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$	302, 299	325, 380, 402
$[\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ – conf. I	316, 320	327, 425
$[\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ – conf. II	319, 270	326, 410
$[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ – conf. II	322, 268	328, 440, 415
$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ – conf. I	310, 320	328, 415
$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ – conf. II	318, 321	328, 416
<i>mer</i> - $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$	314, 266	327, 406
<i>fac</i> - $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$	270, 275	326, 410, 298
<i>mer</i> - $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$	319, 265	328, 440

O examinare comparativă a acestor frecvențe ne îndreptățește să afirmăm că poziția benzilor $\nu_{\text{M-Cl}}$ depinde în mare măsură de natura ligandului aflat în poziție *trans* față de halogen și foarte puțin de starea de oxidare a atomului metalic central și de natura ligandului din poziție *cis*. *Combinații complexe de tipul* $[\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2]$ (M = Rh, Ir; X = Cl, Br) – Valorile frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ înregistrate pentru combinațiile complexe ale rodiului (I) și iridiului (I) cu tribenzilarsina, de 302 cm^{-1} ,

respectiv 312 cm^{-2} , sînt comparabile cu cele găsite pentru combinațiile complexe ale rodiului și iridiului cu fosfine (3). (Figura 1).

În bromoderivatul iridiului (I) banda respectivă dispăre, restul spectrului rămînînd aproape identic. Frecvența vibrației de valență $\nu_{\text{M}-\text{Br}}$ se presupune că apare sub 240 cm^{-1} , domeniu în care aparatul folosit nu înregistrează. Rezultatele sînt în concordanță cu cele din literatură (4) care localizează frecvența vibrației de valență $\nu_{\text{M}-\text{Br}}$ sub 200 cm^{-1} . Frecvența vibrației de valență $\nu_{\text{Rh}-\text{Cl}}$ în clorocarbonilrodii (I), $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ este de asemenea foarte apropiată de cea găsită pentru speciile anionice *cis*- $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ (5), ceea ce ne îndreptățește să afirmăm că valorile găsite sînt caracteristice frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ cînd clorul este *trans* față de oxidul de carbon.

Aceste afirmații sînt sprijinite de determinările de moment de dipol.

Chatt (6) presupune că momentele de dipol ale legăturilor $\text{Rh}-\text{AsR}_3$, $\text{Rh}-\text{CO}$, $\text{Rh}-\text{Cl}$ nu diferă mult de cele ale legăturilor corespunzătoare ale platinei (II).

Momentul de dipol de $3,25\text{ D}$ determinat pentru combinația complexă $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{tribenzilarsină}$) pledează pentru un aranjament *trans* al liganzilor în concordanță cu valoarea momentului de dipol de $4,65\text{ D}$ găsit pentru *cis*- $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$.

Valorile găsite și prezentate în tabelul 2 pledează pentru o structură *trans*.

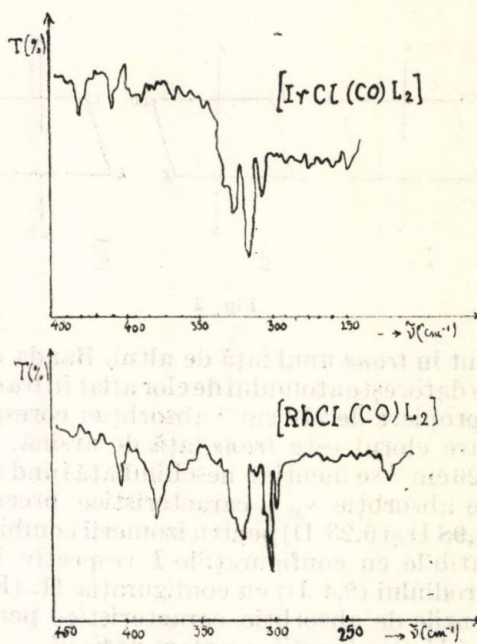


Fig. 1

Tabelul 2.

Valorile momentelor de dipol pentru combinațiile complexe ale rodiului și iridiului cu tribenzilarsina

Compusul	Masa moleculară (calc.)	$\rho_{\text{sp.}}$	$r_{\text{sp.}}$	$\mu\text{ (D)}$
<i>trans</i> - $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$	951,5	1,099	0,85	3,42
<i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$	861,5	1,16	0,91	3,25
$[\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ -conf. I	1021,5	1,91	1,73	2,98
$[\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ -conf. II	1021,5	2,66	0,975	9,13
$[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ -conf. II	932,5	3,88	3,36	9,4
$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ -conf. I	987	1,87	1,31	5,23
$[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ — conf. II	987	2,38	2,35	1,25
<i>mer</i> - $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$	1252,5	2,39	1,63	6,85
<i>fac</i> - $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$	1252,5	4,45	2,39	11,25
<i>mer</i> - $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$	1341,5	2,24	1,51	6,9

Combinatii complexe de tipul $[MX_3(CO)L_2]$ ($M = Rh, Ir$) — În cazul combinațiilor complexe de acest tip sînt prevăzute teoretic trei configurații (Figura 2).

Dintre acestea s-au putut separa pentru iridiu izomerii cu configurațiile I și II, iar pentru rodiiu numai izomerul cu configurație II. Pentru a-i distinge s-au făcut măsurători de moment de dipol (Tabel 2) și s-a urmărit

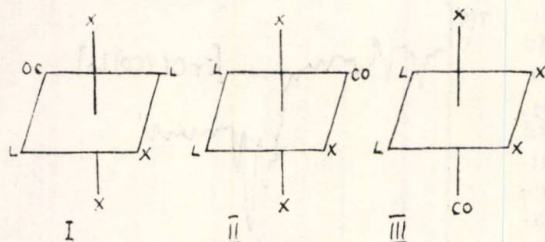


Fig. 2

de asemenea variația frecvenței vibrației de valență ν_{M-Cl} cu natura ligandului situat în *trans* față de halogen. Valorile găsite au întărit observațiile făcute de Jenkins și Show (6) pentru combinațiile complexe ale iridiului (III) cu fosfine. Frecvențele ν_{M-Cl} mai mari, circa $320-324\text{ cm}^{-1}$, sînt atribuite modului de vibrație b_1 , în care cei doi atomi de clor

sînt în *trans* unul față de altul. Banda care apare la frecvența de 316 cm^{-1} se datorește atomului de clor aflat în *trans* față de oxidul de carbon, iar cea în apropiere de 270 cm^{-1} absorbției corespunzătoare frecvenței de vibrație în care clorul este *trans* față de arsină. În toți acești compuși banda de la 326 cm^{-1} se menține neschimbată fiind proprie ligandului. Prezența benzilor de absorbție ν_{M-Cl} caracteristice precum și valorile momentelor de dipol ($2,98\text{ D}$ și $9,23\text{ D}$) pentru izomerii combinației complexe a iridiului sînt compatibile cu configurațiile I respectiv II, iar pentru combinația complexă a rodiiului ($9,4\text{ D}$) cu configurația II. (Figura 2). În figura 3 sînt prezentate benzile de absorbție caracteristice pentru $[IrCl_3(CO)L_2]$, în configurațiile

I și II. Combinatii complexe de tipul $[MHCl_2(CO)L_2]$ ($M = Ir$) — S-au preparat ambii izomeri posibili: unul are culoare albă, altul culoare galbenă. Identitatea frecvenței vibrației de valență ν_{M-Cl} în $[IrCl(CO)L_2]$ (312 cm^{-1}) și în $[IrHCl_2(CO)L_2]$, forma albă, (310 cm^{-1}) ne permite să afirmăm că atomul de clor este în poziție *trans* față de oxidul de carbon. Faptul că prin tratarea formei albe a $[IrHCl_2(CO)L_2]$ cu metoxid de sodiu se elimină acid clorhidric cu formarea compusului $[IrCl(CO)L_2]$ pledează pentru aranjamentul *trans* al hidrogenului față de clor (7). Performanța spectrofotometrului folosit nu ne-a permis însă detectarea frecvenței vibrației de valență ν_{M-Cl} în care clorul este *trans*

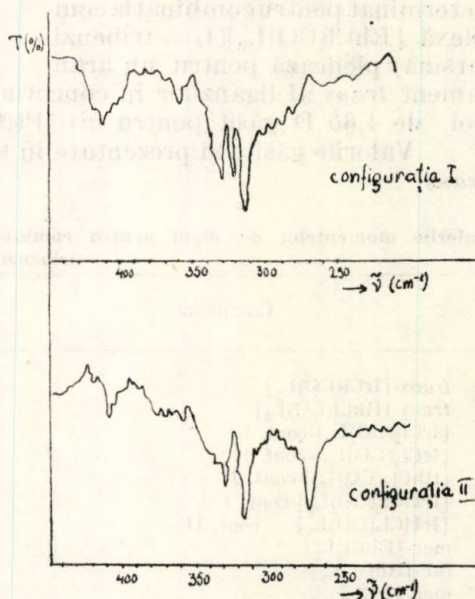


Fig. 3

față de hidrogen, pusă în evidență de Jenkins și Shaw (1) în regiunea 240—246 cm^{-1} .

Pentru izomerul de culoare galbenă apare o singură bandă de intensitate relativ puternică, la 318 cm^{-1} , atribuită frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ când cei doi atomi de clor sint în poziție *trans* unul față de altul. Aceste observații, corelate cu valorile momentelor de dipol (1,2 D pentru forma galbenă și 5,23 D pentru forma albă) ne permit să atribuim celor doi izomeri configurațiile I respectiv II (Fig 4).

Combinații complexe de tipul $[\text{MX}_3\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) — Structurile izomerilor facial- și meridional — $[\text{MX}_3\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{fosfină}$) au fost atribuite pe baza momentelor de dipol (8) și măsurătorilor RMN (9). Ar fi de așteptat ca spectrele de vibrație ale celor doi izomeri să fie net diferite datorită numărului diferit de moduri de vibrație de alungire M-Cl active în IR: trei în izomerul meridional și două în izomerul facial (10) (Figura 5).

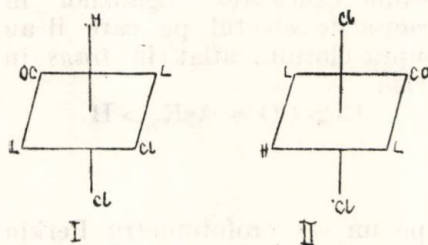


Fig. 4

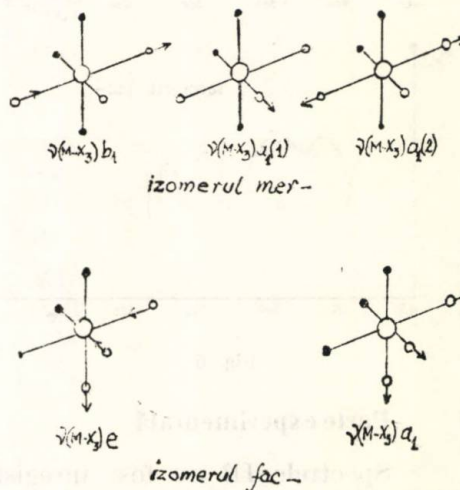


Fig. 5

Spectrele din infraroșul îndepărtat ale combinațiilor complexe cu tribenzilarsina ale rodiului și iridiului de acest tip sint asemănătoare. Experimental, în cazul izomerului meridional s-au pus în evidență doar două din cele trei benzi prevăzute teoretic (Tabelul 1). Acest lucru s-a datorat celor două legături $\text{M} - \text{Cl}$ în care atomii de clor sint în poziție *trans* unul față de altul (și deci aproape colineari) și a căror vibrație de alungire simetrică nu cauzează nici o variație a momentului de dipol și deci nici apariția unei absorbții.

Astfel, în cazul iridiului izomerul mer- $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$, singurul pe care l-am separat, spectrul IR prezintă două benzi relativ intense la 319 cm^{-1} și 266 cm^{-1} , atribuite frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ pentru clorul *trans* față de alt clor, respectiv pentru clorul *trans* față de arsină. Fac- $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ are o singură bandă mai intensă, la 270 cm^{-1} , datorită $\nu_{\text{M-Cl}}$ pentru clorul *trans* față de arsină în timp ce mer- $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ prezintă două benzi (314 și

266 cm^{-1}) (Tabelul 2). În figura 6 sînt prezentate benzile vibrației de valență $\nu_{\text{Rh}-\text{Cl}}$ pentru facial- și meridional- $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$.

Întrucît de multe ori în spectrul din infraroșul îndepărtat, pentru acest tip de compuși nu se obține numărul de benzi prevăzut teoretic (3) pentru elucidarea stereochemiei valorile frecvențelor de vibrație înregistrate în IR îndepărtat trebuie corelate cu alte determinări.

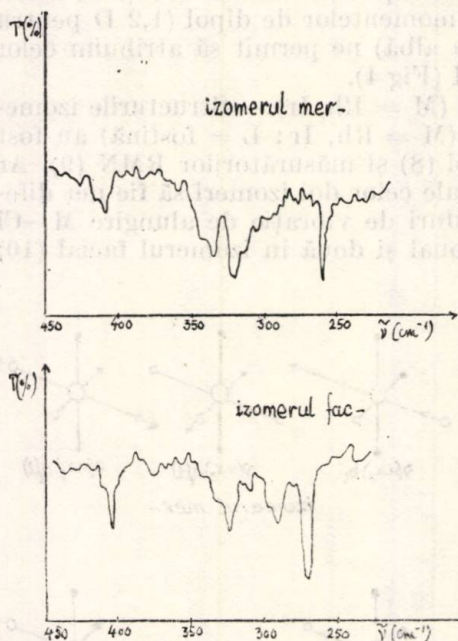
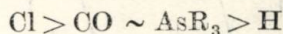


Fig. 6

Din observațiile făcute asupra frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ în combinațiile complexe ale iridiului și rodiului cu diferiți liganzi, Adams și colab. (11) au sugerat că deplasările în frecvențele $\text{M}-\text{Cl}$ cauzate de ligandul L *trans* față de clor se datoresc unor efecte inductive electronice de la liganzii mai puțin electronegativi la cei mai electronegativi, care slăbesc legătura $\text{M}-\text{Cl}$.

Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ observate de noi pentru combinațiile complexe ale rodiului și iridiului cu tribenzilarsina permit ordonarea liganzilor în funcție de efectul pe care îl au asupra clorului aflat în *trans* în seria :



Parte experimentală

Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru Perkin Elmer 621 cu rețele prin presarea probelor între două folii foarte subțiri de polietilenă la presiuni cuprinse între 150–200 atmosfere și temperaturi cuprinse între 140–160°C (compușii se topesc fără descompunere).

Momentele de dipol au fost calculate pe baza citirilor făcute la un dipolmetru WTW DM01. Etalonarea aparatului s-a făcut cu ciclohexan și benzen de puritate avansată. S-a lucrat la temperatura de 30°C. Densitatea soluțiilor s-a determinat prin metoda pnenometrului. Indicele de refracție s-a citit la un refractometru Abbé. Prelucrînd datele prin metoda soluțiilor diluate s-au calculat valorile polarizăției și refracției specifice pentru serii de soluții de concentrații cuprinse între 10^{-2} – 10^{-3}M (12). Momentele de dipol s-au obținut introducînd valorile lui p_s și r_s extrapolate la diluție infinită în formula lui Debye :

$$\mu = 0,01273 \sqrt{(p_\infty - r_\infty) \text{TM}}$$

unde p_∞ și r_∞ sînt polarizăția respectiv refracția la diluție infinită ; T — temperatura în grade Kelvin ; M = masa moleculară a substanței.

Metode de preparare — În note anterioare (7,13) au fost descrise metodele de preparare pentru combinațiile complexe de tipul: trans- $[\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{tribenzilarsină}$), mer- și fac- $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$ $[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ configurația I, $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ configurația I. Pentru ceilalți compuși studiați în această lucrare dăm mai jos metodele de preparare.

Triclorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III) — configurația I — $[\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ — **Metoda A.** — Printr-o soluție fierbinte de acid hexacloroiridic (0,5 g) în 2-metoxietanol (20 ml) se barbotează oxid de carbon până la decolorarea soluției (3 ore). Se răcește soluția și se adaugă tribenzilarsină (0,7 g). Se continuă refluxarea 15 minute. Prin răcire se depun cristale albe de diclorohidurărcarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III). Prin concentrarea avansată a soluției se separă cristale galbene de compus ($p. t = 142^\circ\text{C}$).

Analiza chimică elementară :

Teoretic : C %	{ 50,51 ;	H %	{ 4,11 ;	Cl %	{ 10,4
Găsit :	{ 50,38 ;		{ 4,18 ;		{ 10,61

Metoda B. — La o soluție de clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (0,1 g) în clorură de metilen (15 ml) se adaugă un exces dintr-o soluție de clor în clorură de metilen. Se agită 30 minute. Se evaporă soluția la presiune redusă până la uscare. Se recrystalizează din clorură de metilen-metanol. Se obțin cristale galbene identice cu cele obținute prin metoda A. *Triclorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III) — configurația II* — $[\text{IrCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$ — O soluție de acid hexacloroiridic (0,2 g) în 2-metoxietanol (25 ml) care conține acid clorhidric (0,2 ml) se încălzește pe baie de apă până la obținerea unei culori galben-brun. Se adaugă tribenzilarsină (0,35 g) în 2-metoxietanol (15 ml) și amestecul se refluxează 10 minute. Prin răcirea și concentrarea soluției se obțin cristale galben pal pufoase ($p. t = 146^\circ\text{C}$).

Diclorohidurărcarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III) — configurația II $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$. Prin fierberea unei soluții de triclorocarbonilbis-(tribenzilarsin) iridiu (III) configurația II (0,12 g) cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu (1M) în metanol timp de 15 minute și evaporare la sec se obțin cristale galbene de compus ($p. t = 154^\circ\text{C}$). Analiza chimică elementară :

Teoretic : C %	{ 52,28 ;	H %	{ 4,35 ;	Cl %	{ 7,18
Găsit :	{ 52,07 ;		{ 4,18 ;		{ 7,31

Triclorocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiiu (III) — configurația II — $[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$. Se barbotează oxid de carbon (3 ore) printr-o soluție fierbinte formată din tribenzilarsină (0,35 g) în etanol (15 ml) și clorură de rodiiu (III) (0,1 g). După 2 ore soluția se decolorează și prin răcire se depun cristale galbene de compus ($p. t = 180^\circ\text{C}$). Analiza chimică elementară :

Teoretic : C %	{ 55,33 ;	H %	{ 4,50 ;	Cl %	{ 11,31
Găsit :	{ 54,75 ;		{ 4,91 ;		{ 10,74

mer-triclorotris (tribenzilarsin) iridiu (III)-mer, $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$. O soluție de acid hexacloroiridic (0,2 g) în alcool etilic (25 ml) care conține acid clor-

hidric concentrat (0,1 ml) se fierbe pînă ce soluția devine verde brun. Se adaugă tribenzilarsină (0,35 g) și amestecul se refluexază 8 ore. Prin evaporare la presiune redusă se obțin cristale oranj ($p. t = 160^{\circ}\text{C}$).

Analiza chimică elementară :

Teoretic : C% $\left\{ \begin{array}{l} 56,35; \\ 56,96; \end{array} \right.$ H% $\left\{ \begin{array}{l} 4,69; \\ 4,52; \end{array} \right.$ Cl% $\left\{ \begin{array}{l} 7,93 \\ 7,52 \end{array} \right.$

Găsit :

BIBLIOGRAFIE

1. J. M. Jenkins B. L. Shaw, J. Chem. Soc. **1965**, 6789.
2. L. J. La Placa, J. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. vol 2581, (1965)
3. M. A. Bennett, R. J. H. Clark, L. Milner, Inorg. Chem. vol 1647, (1967)
4. D. M. Adams, Chem. and Ind., **1965**, 265,
5. L. M. Vallarino, Inorg. Chem., 4, **161**, (1965)
6. J. Chatt, A. A. Williams, J. Chem. Soc. **1951**, 3061
7. D. Negoiu, I. Șerban, Bul. Inst. Politeh. București, sub tipar
8. J. Chatt, N. P. Johnson, J. Chem. Soc. **1964**, 2508.
9. S. O. Grim, R. A. Ference, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 205, (1966)
10. J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. **1969**, 1674.
11. D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt, A. D. Westland, J. Chem. Soc. **1964**, 734.
12. J. Pierre Layet, Teză de doctorat, 1972, Univ. Nancy
13. D. Negoiu, I. Șerban, Bul. Institut. Politeh. București, sub tipar

La stéréochimie de certains complexes du rhodium et de l'iridium avec la tribenzylarsine

Une étude des spectres infrarouge dans le domaine $450-260\text{ cm}^{-1}$ a été menée sur les composés du rhodium et de l'iridium avec la tribenzylarsine du type : $[\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}$); $[\text{MHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}$); $[\text{MX}_2(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$); $[\text{MX}_3\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$). Les fréquences des vibrations $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ des spectres IR enregistrés dépendent de la nature du ligand L situé en *trans* par rapport au chlore. On constate que l'évolution en IR corrobore les résultats que nous avons obtenus avec les moments dipolaires.

C. Z.: 541.1:546.23'15

STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL COMPLEXĂRII DE TIP DONOR-ACCEPTOR ÎN SISTEMUL DI-P-TOLIL-SELENIURĂ-IOD (II)

ELENA GHIMICI, CRISTINA MANDRAVEL *

Din studiul dielectric se determină momentul de dipol al complexului:
di-p-tolil seleniură- I_2 și se calculează unii parametri structurali și termodinamici
caracteristici procesului de complexare.

În lucrări anterioare [1,2] am pus în evidență complexarea de tip
donor-acceptor (DA) în sisteme conținând seleniuri organice și iod prin
metode specifice spectrofotometriei în uv.

În această lucrare se raportează rezultatele referitoare la studiul
complexării di-p-tolil seleniurii cu iodul utilizând dielectrica. Studiul
respectiv este justificat prin faptul că mărimea momentului de dipol al
complexului DA, care poate fi obținută prin această metodă, este nemij-
locit legată de mărimea sarcinii transferate de la molecula donoare la
molecula acceptoare și poate fi corelată cu tăria legăturii DA. Astfel,
momentul de dipol al complexului μ_K corespunde identității:

$$\mu_K = \mu_D + \mu_A + \mu_{DA} \quad (1)$$

unde

μ_D — momentul de dipol al donorului
 μ_A — momentul de dipol al acceptorului
 μ_{DA} — momentul legăturii DA

Determinând experimental μ_K , μ_D , μ_A există posibilitatea de a eva-
lua pe μ_{DA} . Conform teoriei lui Mulliken (3)

$$\mu_{DA} = \delta e \cdot \gamma_{DA} \quad (2)$$

În ecuația (2) r_{DA} este lungimea legăturii DA, iar δ reprezintă coeficientul
de transfer al sarcinii. Pe de altă parte între momentul de dipol al legăturii
DA și căldura de formare a complexului ΔH există o dependență liniară
[4], verificată pe 50 sisteme diferite, de forma:

$$-\Delta H = 35,3 \frac{\mu_{DA}}{e \cdot r_{DB}} \quad (3)$$

caracterizată de coeficientul de corelație $r = 0,933$

Manuscris predat redacției la data de 8 decembrie 1979

* Chimist, Întreprinderea de produse din cauciuc Jilava—București, Conf. dr. Catedra
Chimie fizică.

Parte experimentală

Di p-tolil seleniura a fost sintetizată după metoda Schoeler /5/. Produsul obținut a fost recristalizat de două ori din alcool etilic absolut. Iodul a fost purificat prin dublă sublimare. Heptanul utilizat ca solvent a fost purificat conform tehnicilor uzuale /6/. Pentru studiul dielectric soluțiile complexului di-p-tolil-seleniură-iod s-au preparat prin cîntărire; concentrația iodului (adăugat înaintea măsurării) era constantă și egală cu 0,02 M. Concentrația de seleniură a variat între $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$ M.

Dielectricometrul utilizat, OH-301, a fost atașat la un ultratermosta. Celula dielectrică de 30 pF a fost în prealabil etalonată la temperatura de lucru (20°C).

Măsurătorile de densitate s-au făcut cu ajutorul unui picnometru cu capilar de capacitate 10 cmc în aceleași condiții de termostatare.

Rezultate și discuții

Pentru determinarea momentului de dipol al complexului s-a aplicat în esență metoda soluțiilor diluate utilizînd pentru μ_K relația :

$$\mu_K = 0,01283 \sqrt{(P_{K\infty} - R_K)T} \text{ (D)} \quad (4)$$

în care :

R_K — refracția molară a complexului calculată după schema aditivității /4/

$P_{K\infty}$ — polarizarea moleculară a complexului la diluție infinită care se calculează după relația Hedestrand /4/ :

$$P_{K\infty} = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{1}{d_s} (M - 1000 \beta_K) + \frac{3000}{(\epsilon_s + 2)} \alpha_K \quad (5)$$

în care

ϵ_s — constanta dielectrică a solventului

d_s — densitatea solventului

M — masa moleculară a solvatului

β_K, α_K — coeficienți obținuți din pantele dreptelor care descriu variația densității, respectiv a constantei dielectrice a soluțiilor ternare în funcție de concentrație, determinate prin metoda celor mai mici pătrate.

S-au obținut datele prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Rezultatele determinărilor dielectrice

ϵ	$d \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$P_{K\infty} \text{ (cm}^3\text{)}$	$R_K \text{ (cm}^3\text{)}$	$\mu_K \text{ (D)}$
$1,9140 + 2,19C$	$0,6879 + 0,1469C$	764,46	100,8	5,65

În continuare s-a efectuat un calcul bazat pe schema vectorială admitînd o dispunere reciprocă a vectorilor corespunzători momentelor componentelor complexului similară cu cea redată în figura 1 în cazul sulfurilor [4]. Utilizînd valorile lui μ_A , μ_D determinate în literatură (v. tab. 2) rezultă pentru momentul de dipol al legăturii donor-acceptor valoarea $\mu_{DA} = 3,87$ D cînd unghiul indicat în figura 1 are valoarea de 106° și respectiv valoarea $\mu_{DA} = 3,93$ D pentru $\theta = 100^\circ$. Neavînd alte informații structurale asupra complexului respectiv am calculat valorile date în tabelul 2 pe baza unor informații din literatură pentru complexii analogi ai sulfurilor sau ai dibenzil-seleniurii.

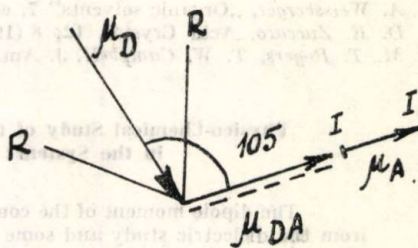


Fig. 1. Aranjarea spațială a moleculelor în complexul $R_2S \cdots I_2$ (R =dibenzil)

De remarcat că pentru entalpia de formare a complexului rezultă valori foarte apropiate de cea determinată spectrofotometric într-o lucrare anterioară [2] ($-9,65$ kcal) ceea ce justifică selecția operată de noi asupra datelor privind dispunerea spațială a vectorilor componentilor complexului. Complexul de di-p-tolil seleniură-iod se încadrează după valorile momentului de dipol al legăturii DA și căldurii de formare în clasa complexilor tari $n-\sigma$. Se verifică în cazul complexului studiat ideea de bază a teoriei lui Mulliken [3] că pentru complexii $n-\sigma$, caracterizați concomitent de valori mari ale lui ΔH și μ , aportul forțelor de transfer de sarcină este mare și predominant asupra forțelor clasice de interacție între molecule.

Tabelul 2

Parametrii structurali și termodinamiei pentru complexul di-p-tolil seleniură-iod

[8] μ_D (D)	[4] μ_A (D)	[7] μ_{DA} (A°)	θ (grd)	μ_{DA} (D)	δ	ΔH (kcal/mol)
1,81	1	2,96	100	3,93	0,276	-9,76
			106	3,78	0,272	-9,61

Concluzii

1. — S-a obținut valoarea momentului de dipol al complexului di-p-tolil seleniură-iod și prin calcul valorile momentului de dipol al legăturii DA și a căldurii de formare ΔH .

2. — Pe baza caracteristicilor structurale și termodinamice obținute se poate afirma că complexul di-p-tolil-seleniură-iod este un complex tare de tip $n-\sigma$.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Căilean, C. Mandravel, V. Em. Sahini, Revista de Chimie, **29**, 10, 939, (1978).
2. C. Mandravel, Lucia Nesfintu, Buletinul I. P. București, T. **39** nr. 4, 33 (1977); T. **40** nr. 2, 32 (1978).

3. R. Mulliken, J. A. Chem. Soc. **74** 811, (1952).
4. A. N. Goldstein, E. N. Gurianova, J. P. Romm, „Denorno-akceptornaia Sviazi”, Moskva. Himia, 1972.
5. A. Schoeller Ber. **52**, p. 1517 (1919).
6. A. Weissberger, „Organic solvents” 7, ed. 2, Ed. Intepublishers, New York, 1960, p. 547.
7. D. E. Zuccaro, Acta Crystal, **12**, 8 (1959)
8. M. T. Rogers, T. W. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2939 (1947).

Physico-Chemical Study of the Donor-Acceptor Type Complexation in the System : di-p-tolil-selenide-iodine. (II).

The dipole moment of the complex di-p-tolyl selenide — I_2 was determined from the dielectric study and some structural and thermodynamical parameters have been calculated.

Se prezintă un studiu fizico-chimic al complexării de tip donator-acceptor între selenura de di-p-tolil și iodul. Momentul dipolar al complexului a fost determinat din studiul dielectric și au fost calculate unele parametri structurali și termodinamici. Se prezintă și rezultatele măsurătorilor de conductivitate și rezistență în funcție de temperatură pentru complexul di-p-tolil-selenide-iod.

Tabloul 1

Rezultatele măsurătorilor de conductivitate și rezistență în funcție de temperatură pentru complexul di-p-tolil-selenide-iod

$T, ^\circ C$	$\sigma, \Omega^{-1}cm^{-1}$	R, Ω	$\rho, \Omega cm$	$\log \sigma$	$\log R$
20	1.5	66.7	1.5	0.18	1.82
30	1.8	55.6	1.8	0.26	1.74
40	2.2	45.5	2.2	0.34	1.66
50	2.8	35.7	2.8	0.45	1.55
60	3.5	28.6	3.5	0.54	1.46
70	4.5	22.2	4.5	0.65	1.35
80	5.8	17.2	5.8	0.76	1.24
90	7.5	13.3	7.5	0.87	1.13
100	9.5	10.5	9.5	0.98	1.02

Concluzii

1. - Se obțin valorile momentului de dipol al complexului di-p-tolil-selenide-iod și prin calcul valorile momentului de dipol al selenurii de di-p-tolil și al iodului. Valoarea calculată a momentului de dipol al selenurii de di-p-tolil este în concordanță cu valoarea experimentală.

2. - Pe baza măsurătorilor de conductivitate și rezistență obținute se poate stabili că complexul di-p-tolil-selenide-iod este un complex de tip n- π .

BIBLIOGRAFIE

1. - Ghimici E., Mandravel C., An. Univ. București de Chimie, **23**, 10, 359, 1978.
2. - Mandravel C., Ghimici E., An. Univ. București de Chimie, **23**, 10, 367, 1978.

C.Z. : 620.193:669.5;
66.022.273

COROZIUNEA ZINCULUI ÎN SOLUȚII CONCENTRATE DE NaOH ÎN PREZENȚA UNOR INHIBITORI CATODICI

BELARISA POPESCU, V. BRÎNZOI, O. RADOVICI*

S-a studiat coroziunea Zn în soluții de NaOH cu ajutorul curbelor de polarizare catodică folosind tehnica potențiostatică.

Prezența inhibitorilor catodici, a moleculelor anorganice PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2 , Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și BiCl_3 măresc supratensiunea hidrogenului și scad curentul de schimb al reacției catodice pe Zn.

Inhibirea procesului catodic, de către acești inhibitori, numiți otrăvuri, are loc cu o eficiență ce crește în următoarea ordine : $\text{Sn} < \text{Pb} < \text{Hg}$.

Introducere

Reducerea coroziunii zincului în medii alcaline se realizează prin creșterea supratensiunii hidrogenului.

În reacția de descărcare a hidrogenului, mărirea supratensiunii se poate obține prin adăugare de inhibitori catodici.

Între inhibitorii catodici, un loc special îl ocupă sărurile metalelor grele (As, Pb, Sn, Cd, Bi, Hg). Astfel de inhibitori sînt numiți de unii cercetători, de exemplu West ¹, otrăvuri. Mecanismul de acțiune al acestor substanțe este mult discutat de cercetători, ca de exemplu Gatos ² și Shrophore ³. În general, se presupune că acești inhibitori schimbă cinetica procesului de degajare al hidrogenului.

Balay și colab. ⁴ au efectuat numeroase studii asupra otrăvirii cu mercur a suprafețelor metalice (Fe, Ni, Cr, aliaje Ni — Zn) supuse coroziunii.

Morfologia mercurului depus pe cristale sferice de metale a fost studiată de Kaișev, Tosev și Mutaftchiev ^{2 2 2}. Rezultatele acestor cercetări au arătat că mercurul nu se depune sub forma unui strat subțire pe electrozi, ci sub forma unor picături mici ce depind de orientarea cristalului.

În această lucrare, alături de metoda clasică de otrăvire a suprafeței zincului cu săruri de mercur, s-a urmărit experimental eficiența sărurilor de staniu și plumb care pot înlocui cu succes sărurile de mercur mai scumpe și mai toxice.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate cu un electrod de zinc de formă circulară cu diametrul de 1 cm^2 . Electrocul de zinc a fost fixat într-un suport de teflon care la rîndul său s-a introdus într-un tub de sticlă în așa fel încît contactul cu soluția să nuse efectueze decît pe suprafața expusă. Înaintea fiecărei determinări, electrocul era polizat mecanic pînă la luciu, degresat în benzen și spălat cu acetonă.

Pentru determinări s-au folosit soluții de NaOH preparate cu apă bidistilată și avînd concentrațiile de 6 M fără și cu adaus de 25, 50, 100, 150, 300, 600 p.p.m. de SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Soluțiile de Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și BiCl_3 au fost soluții saturate deoarece solubilitatea sărurilor de BiCl_3 , Hg_2Cl_2 și $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este extrem de mică. Deoarece adausurile de SnCl_2 , PbCl_2 și $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sînt foarte mici, pentru a înlătura pe cît posibil erorile de cîntărire, soluțiile acestor săruri de NaOH 6 M au fost obținute dintr-o soluție mai concentrată, prin diluare cu NaOH 6M. Astfel, se prepara la început o soluție cu NaOH 6M cu un adaus dintr-o sare de SnCl_2 , PbCl_2 sau $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 800 p.p.m. și apoi din această soluție prin diluare cu NaOH 6M se obțineau soluțiile sărurilor respective de concentrație dorită.

Măsurătorile au fost efectuate într-o celulă cu două compartimente. Într-un compartiment se găsea electrocul de lucru și capilara Haber-Luggin pentru a asigura legătura electrolică cu electrocul de referință — electrocul saturat de calomel. În celălalt compartiment s-a folosit ca electrod auxiliar o plăcuță de platină cu suprafața de aproximativ 5 cm^2 .

Temperatura în celulă a fost menținută la $25^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Pentru determinări s-a folosit un potențiostat electronic la care s-a aplicat prin intermediul unui potențiometrul de precizie, o tensiune pilot în trepte de 20 mV la un interval de cinci minute. La fiecare creștere a potențialului s-a urmărit tranziientul curentului cu ajutorul unui micro-ampermetru, notîndu-se valoarea cvasistaționară a acestuia la sfîrșitul intervalului de 5 minute. Schema montajului potențiostatic este redată în fig. 1.

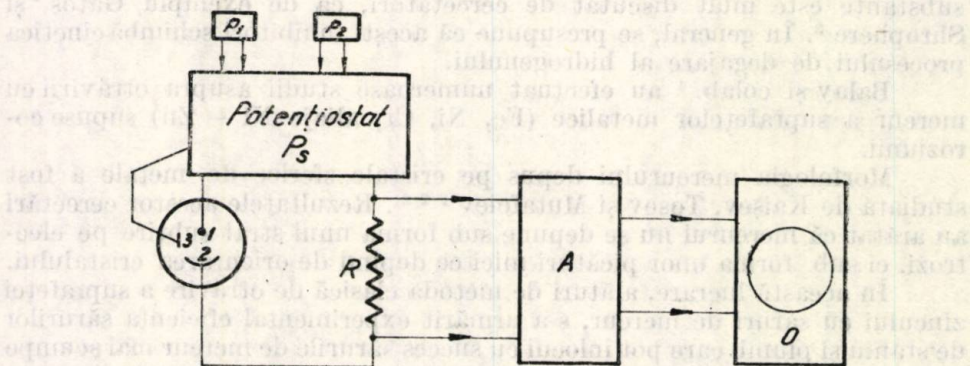
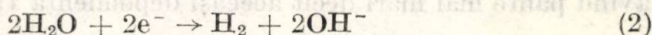
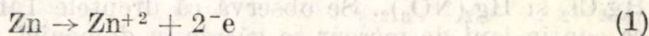


Fig. 1 — Schema bloc a echipamentului potențiostatic: P_1 și P_2 — potențiometre de curent continuu; P — potențiostat, A — amplificator; O — oscilograf; 1 — electrocul de studiat; 2 — electrod auxiliar; 3 — electrod de referință.

Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut, pornind întotdeauna de la potențialul mixt al stării staționare. Toate potențialele au fost măsurate în raport cu electrodul saturat de calomel.

Rezultate și discuții

Coroziunea zincului în soluții de NaOH concentrat se desfășoară pe baza a două reacții cuplate: prima, autodizolvarea zincului și a doua, reacția de reducere a moleculelor de apă cu electronii proveniți din prima reacție.



Procesul global depinde de reacția ce decurge cu viteza cea mai mică. În cazul coroziunii zincului în soluții alcaline concentrate, reacția de degajare a hidrogenului este reacția lentă, determinantă de viteză.

Prin urmare, pentru a reduce autodizolvarea zincului, este suficient a reduce viteza de descărcare a ionilor de hidrogen. Acest lucru se realizează prin creșterea supratensiunii hidrogenului pe electrodul de zinc, când în mediul alcalin concentrat se introduce inhibitori catodici:

Expresia supratensiunii η , la valori mari ale sale (ce depășesc 100 mV, este determinată de relația lui Tafel:

$$\eta = a + b \ln i \quad (3)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha ZF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha ZF} \ln i \quad (4)$$

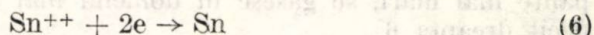
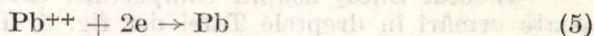
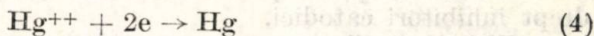
unde a și b sint constante având semnificația:

$$a = \frac{RT}{\alpha ZF} \ln i_0 \text{ și } b = \frac{RT}{\alpha ZF}$$

unde i_0 este curentul de schimb; i este curentul rezultat prin aplicarea unui potențial de către echipamentul potențiometric; α este coeficientul de transfer, Z reprezintă numărul de electroni ce participă în reacțiile electrochimice, R este constanta gazelor și T este temperatura.

Se poate afirma pe baza relației (4) că supratensiunea este controlată de valoarea curentului de schimb i_0 și de mărimea pantei b a dreptelor Tafel.

Adăugarea de inhibitori catodici, a sărurilor de Pb, Sn, Bi și Hg ar trebui să determine creșterea supratensiunii hidrogenului pe zinc în medii alcaline. Aceste săruri, acționează prin reducerea pe suprafața metalică a ionilor din soluție după reacții de forma:



Atomii metalici rezultați, se adsorb pe suprafața zincului, blocînd zonele catodice. Micșorarea suprafeței zonelor catodice, determină creșterea supratensiunii hidrogenului.

Reacția catodică (2) este inhibată; ea decurge mai lent, atunci cînd are loc pe atomii metalici, Hg, Pb, Sn, adsorbiți pe suprafața zincului, întrucît supratensiunea hidrogenului pe aceste metale este mult mai mare

În consecință, prezența sărurilor metalelor grele în soluție alcalină, determină micșorarea procesului global de coroziune al zincului.

În fig. 2 sînt prezentate curbele de polarizare catodică ale Zn în soluții de NaOH 6M în prezența unor soluții saturate de săruri de mercur: Hg_2Cl_2 și $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Se observă că dreptele Tafel pentru Zn, în soluții ce conțin ioni de mercur se găsesc în domeniul valorilor mici de curent avînd pante mai mari decît aceeași dependență Tafel în soluții de NaOH.

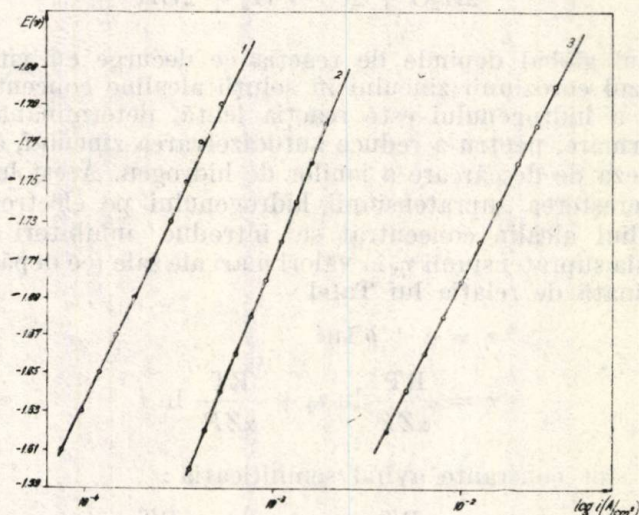


Fig. 2 — Curbele de polarizare catodică pentru Zn în soluții alcaline cu săruri de mercur: 1) NaOH 6M + HgCl_2 (sol. sat.); 2) NaOH 6M + $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sol. sat.) și 3) NaOH 6M.

Dependența Tafel pentru Zn în NaOH 6M în prezența adaosurilor de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 25,50; 100; 200 și 300 pp.m. este redată de fig. 3. Comparînd dreptele 1, 2, 3, 4, 5, și 6 din fig. 3 se observă că prezența $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mărește supratensiunea hidrogenului, deoarece toate dreptele au pantă mai mare decît dreapta 6.

Figura 4, redă curbele de polarizare catodică ale Zn în NaOH 6M în prezența următoarelor cantități de PbCl_2 : 100, 150, 300 și 600 p.p.m. Se observă o creștere a supratensiunii hidrogenului numai în soluții alcaline ce conțin 100 și 150 p.p.m. PbCl_2 . Cantități prea mari de PbCl_2 nu au efectul dorit asupra supratensiunii hidrogenului, deci nu pot fi folosite drept inhibitori catodici.

Efectul SnCl_2 asupra comportării catodice a Sn în NaOH 6M se poate urmări în dreptele Tafel din fig. 5. Toate dreptele 1, 2, 3, 4, 5 cu pante mai mari, se găsesc în domenii mai mici ale valorilor de curent decît dreapta 6.

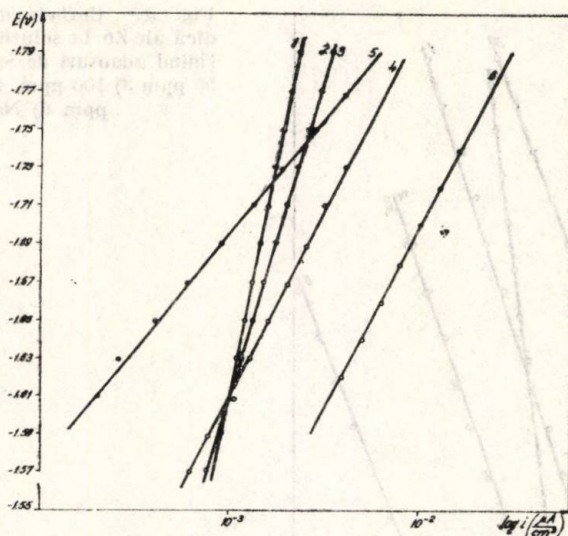


Fig. 3 — Curbele de polarizare catodică pentru Zn în soluții de NaOH 6M cu adaosuri de $Pb(CH_3COO)_2$ de : 1) 25 ppm 2) 50 ppm 3) 100 ppm 4) 200 ppm 5) 300 ppm 6) NOHa 6M.

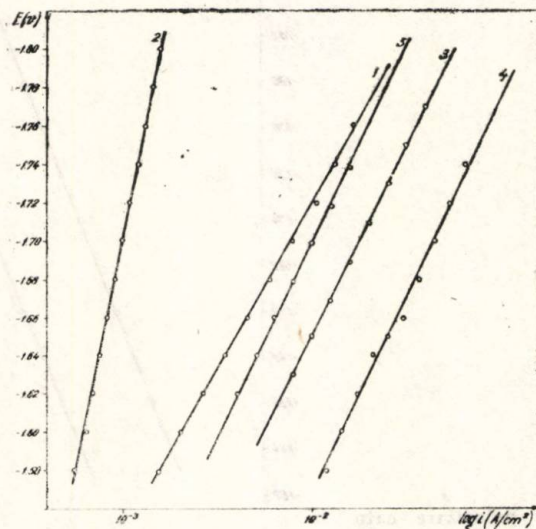


Fig. 4 — Curbele de polarizare catodică pentru Zn în soluții de NaOH 6M cu adaosuri de $PbCl_2$: 1) 100 ppm 2) 150 ppm 3) 300 ppm 4) 600 ppm 5) NaOH 6M.

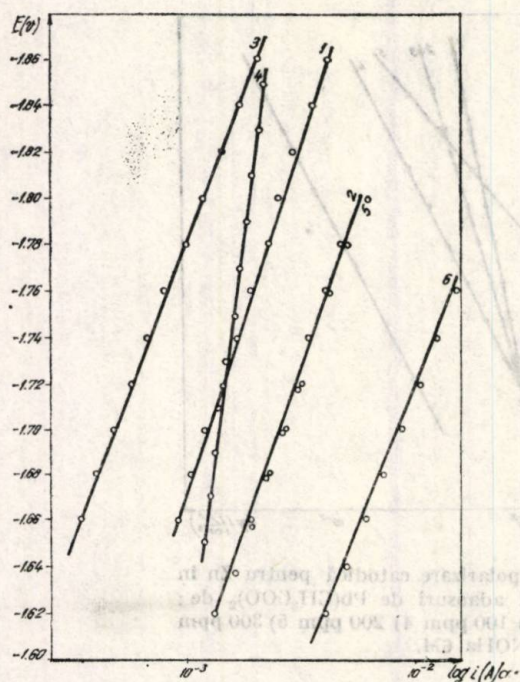


Fig. 5 — Cuvete de polarizare catodică ale Zn în soluții de NaOH 6M conținând adaosuri de SnCl_2 : 1) 25 ppm 2) 50 ppm 3) 100 ppm 4) 150 ppm 5) 300 ppm 6) NaOH 6M.

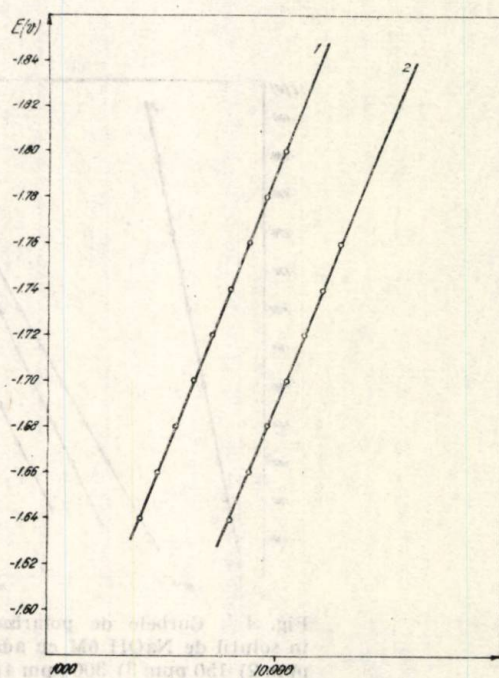


Fig. 6 — Cuvete de polarizare catodică ale Zn în soluții de NaOH 6M în prezența unor săruri de bismut: 1) NaOH 6M + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (soluție saturată) 2) NaOH 6M + BiCl_3 (sol. sat.)

Așa cum reiese din fig. 6 adaosurile de BiCl_3 și $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ nu acționează ca inhibitori catodici.

Prin extrapolare la supratensiunea zero a dreptelor Tafel din fig. 2, 3, 4, 5 și 6 s-au determinat valorile curenților de schimb, care sînt trecute în Tabelul 1, împreună cu pantele Tafel corespunzătoare :

Tabelul 1

Valorile curențului de schimb i_0 și a pantei b din relația Tafel

SOLUȚII DE ELECTROLIT	i_0/cm^2	$b = \frac{RT}{\text{IZF}} (\text{mV})$
NaOH 6M	$1 \cdot 10^{-3}$	136
NaOH 6M — HgCl_2 (sat)	$0,28 \cdot 10^{-4}$	216
NaOH 6M + $\text{Hg}_2(\text{NO})_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sat)	$1,39 \cdot 10^{-4}$	234
NaOH 6M + $\text{PbCH}_3(\text{COO})_2$ 25 ppm	$5,7 \cdot 10^{-4}$	434
NaOH 6M + $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 50 ppm	$3,17 \cdot 10^{-4}$	302
NaOH 6M + $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 100 ppm	$2,9 \cdot 10^{-4}$	300
NaOH 6M + $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 200 ppm	$0,75 \cdot 10^{-4}$	200
NaOH 6M + $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	127
NaOH 6M + PbCl_2 100 ppm	$0,00 \cdot 10^{-4}$	154
NaOH 6M + PbCl_2 150 ppm	$2,82 \cdot 10^{-4}$	390
NaOH 6M + PbCl_2 300 ppm	$4,62 \cdot 10^{-4}$	250
NaOH 6M + PbCl_2 600 ppm	$6,03 \cdot 10^{-4}$	286
NaOH 6M + SnCl_2 25 ppm	$4,37 \cdot 10^{-4}$	300
NaOH 6M + SnCl_2 100 ppm	$0,80 \cdot 10^{-4}$	424
NaOH 6M + SnCl_2 150 ppm	$0,87 \cdot 10^{-4}$	600
NaOH 6M + SnCl_2 300 ppm	$6,03 \cdot 10^{-4}$	201
NaOH 6M + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sat)	$1,18 \cdot 10^{-3}$	230
NaOH 6M + Bi C(sat)	$1,13 \cdot 10^{-3}$	283

Examinînd datele experimentale și rezultatele din tabelul 1, se observă că valoarea curențului de schimb scade foarte mult atunci cînd se folosesc ca inhibitori catodici ai reacției (2) sărurile de Hg, Pb și Sn.

Eficiența acestora variază în ordinea $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Sn}$, deoarece viteza reacției catodice se micșorează de 35,5 ori în prezența mercurului de 26,5 ori în prezența Pb și numai de 12,5 ori în prezența staniului.

Rezultă clar că cel mai eficace inhibitor pentru reacția catodică rămîne mercurul, dar că el poate fi înlocuit cu succes de plumb care se adaugă sub formă de acetat.

Deoarece cantitatea de acetat de plumb adăugată în soluția de NaOH este extrem de mică, aceasta nu modifică proprietățile soluției de NaOH și de asemenea nu intervine în procesul de coroziune al zincului. În plus, sărurile de plumb au avantajul că sînt mai puțin toxice ca cele de mercur.

Concluzii

Pentru micșorarea vitezei de coroziune a zincului în soluții alcaline concentrate, s-a pus în evidență eficacitatea creșterii supratensiunii hidrogenului, prin folosire de inhibitori catodici (otrăvuri) pentru reacția (2).

Pe lângă metoda clasică, de otrăvire a suprafeței cu săruri de mercur, folosită pentru alte metale, s-a constatat experimental pentru coroziunea

Zn în NaOH 6M, eficiența $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ și SnCl_2 care pot înlocui cu succes sărurile de mercur mai scumpe și mai toxice.

Concentrația optimă a inhibitorilor catodici (otrăvuri) în soluție alcalină de NaOH 6M este de 150 mg/l SnCl_2 și 300 mg/l $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

BIBLIOGRAFIE

1. West J. M. — Electrodeposition and corrosion processes — Dvan National Company, London, 1965, p. 126.
2. Gatos Hb. — Corrosion **12**:322 (1965).
3. Shropshire J. A. — J. Electrochem Soc. **107**, 741 (1967).
4. Balay J, Wondrak J. — Electrochimica Acta **15**, 1653 (1970).
5. Tosev S. Mutaſciev B. — Electrochimica Acta **7**, 643 (1962).
6. Kaisev R, Mutaſciev B. — Electrochimica Acta **7**, 643 (1962).
7. Kaisev R, Mutaſciev B. — Z. phys. Chem. **204**, 334 (1955).

Zinc Corrosion in NaOH Media in Presence of Cathodic Inhibitors

The corrosion of the zinc in NaOH media, (polarization curves) has been studied using potentiostatic techniques.

The presence of anorganic molecules such as : PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $2\text{H}_2\text{O}$ and BiCl_3 increased the cathodic overvoltage and decrease the exchange current for the cathodic reaction on zinc.

The inhibition efficiency of the cathodic processes by the above inhibitors increase in the following order : $\text{Sn} < \text{Pb} < \text{Hg}$.

C.Z. 66.065.
541.141.
546.883.

FOTOLIZA APEI FOLOSIND ELECTROZI DE OXID DE TANTAL

D. COSTACHE *

Lucrarea studiază efectul fotoelectrochimic al sistemului Pt/soluție electrolitică/oxid de tantal. Se prezintă instalația de lucru, se măsoară foto curentul rezultat la iluminarea electrozilor, sint discutate rezultatele. Fotocurentul prezintă un maxim la 2800 nm. Se evaluează randamentul cuantic.

Transformarea și folosirea energiei solare este un vis mai vechi al omenirii, nu lipsit de realizări printre care menționăm incendierea de către Arhimede a corăbiilor dușmane la Siracuza, sau în timpurile noastre construirea unor dispozitive care permit încălzirea locuințelor, a serelor, uscarea industrială a unor produse ceramice, etc.

În condiții optime (cer senin, în plină zi, latitudini mici) energia solară care ajunge la suprafața pământului este 1,15 KW pe metru pătrat [1]. Totuși 50% din fotonii aceștia au energii prea mici (lungimi de undă prea mari) pentru a genera electroni de conducție, dar chiar din energia celorlalți fotoni o parte este convertită în căldură, iar o altă parte este reflectată în atmosferă.

Energia necesară descompunerii unui mol de apă este 237 kJ adică 2,46 eV, ceea ce corespunde la $\lambda = 5070 \text{ \AA}$.

Din aceste relații se vede clar că apa poate fi descompusă fotochimic numai de către lumina cu lungime de undă mai mică decât 5070 $\text{\AA}$.

Descompunerea apei în hidrogen și oxigen fără a consuma pentru aceasta decât energia fotonilor incidenți a fost studiată de către o serie de cercetători printre care H. Gerischer [2], A. Fujishima și K. Honda [3], T. Ohnishi, Y. Nakato, H. Tsubomura [4] care au arătat că dacă într-o celulă de electroliză unul din electrozi constituit din materiale semiconductoare este iluminat are loc o generare a hidrogenului la catod și a oxigenului la anod. Fujishima și Kohayakova [5] au construit o baterie de celule solare formată din 20 anozii din bioxid de titan ca materiale cu proprietăți semiconductoare și 5 catozi de Pt. În compartimentele anodice se află o soluție alcalină iar în cele catodice o soluție acidă. Suprafața totală a anozilor a fost de 0,17 m² și într-o zi senină au urmărit descompunerea apei folosind numai energie solară. Au obținut 1,1 H₂/zi.

Ne-am propus să găsim noi materiale ce au proprietăți semiconductoare și care ar putea fi folosite la construirea unor electrozi care într-un aranjament potrivit să conducă la descompunerea fotochimică a apei în hidrogen și oxigen. Cercetările au fost efectuate la Institut für Chemie — Kernforschungsanlage — Jülich (RFG) și trebuie privite ca o continuare a celor apărute în literatură [6, 7].

Partea experimentală

S-a lucrat cu o celulă de sticlă în formă de H având trei electrozi: unul din platină (contraelectrod) altul din calomel (electrod de referință) și unul din oxid de tantal, material cu proprietăți semiconductoare, aranjați într-un montaj în felul următor: electrodul de platină și cel din oxid de tantal în serie cu o sursă de curent și cu un ampermetru, iar electrodul de calomel împreună cu un voltmetru este montat în paralel față de electrodul de lucru, așa cum se vede în figura 1.

Astfel se măsoară curentul între electrodul de platină și cel format din oxid de tantal și pe de altă parte se măsoară potențialul între electrodul de calomel și electrodul de lucru (oxid de tantal). Celula prezintă o fereastră din cuarț prin care se iluminează soluția.

Pentru prepararea electrodului de lucru s-a luat o plăcuță de tantal în suprafață de 1 cm^2 de care s-a sudat un fir de platină și a fost supus tratamentului fie prin procedeul descărcării electrice fie prin oxidarea în flacără. Pentru primul procedeu s-a folosit un rezonator care genera un amestec de ioni și atomi care împreună cu moleculele ce rămân neafectate acționau asupra plăcuței metalice. Prezintă în figura 2 schema acestei instalații.

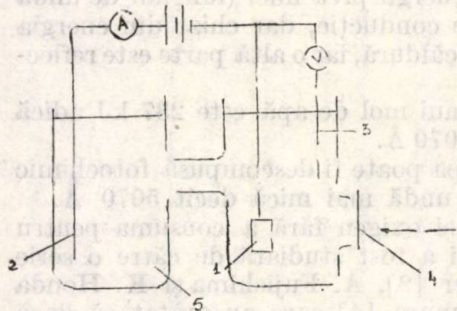


Fig. 1. Celula de fotoelectroliză

1 — electrod de oxid de tantal; 2 — electrod de platină; 3 — electrod de calomel; 4 — fereastră de cuarț; 5 — electrolit.

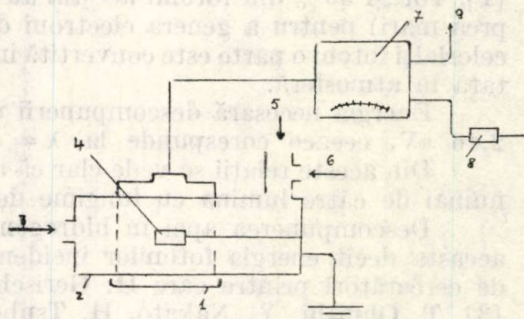


Fig. 2. Schema instalației de producere a plasmei prin descărcări electrice.

1 — rezonator; 2 — tub de sticlă; 3 — accesul gazelor (N_2 , O_2 , Ar); 4 — plăcuță de Ta; 5 — pompa de vid; 6 — manometru; 7 — sursă de înaltă tensiune; 8 — pistol de aprins plasmă; 9 — legătura la rețeaua electrică.

Pentru a obține o plăcuță pe care să se depună un strat uniform cu proprietăți semiconductoare s-au făcut încercări cu diferiți parametri (energie, presiunea gazului sau timp de reacție), astfel s-a lucrat cu energii

cuprinse între 20 și 100 eV, timpul de reacție a fost între 5 și 90 minute, iar presiunea gazului a fost cuprinsă între 1 Torr și 15 Torri. Cele mai bune rezultate au fost obținute atunci când s-a lucrat cu 40 eV timp de 5 minute la o presiune a gazului de 10 Torri.

Pentru producerea ionilor, atomilor și moleculelor, în rezonator au fost folosite următoarele gaze: N_2 , H_2 , Ar. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu oxigenul.

În figura 3 se prezintă fotografia acestei instalații.

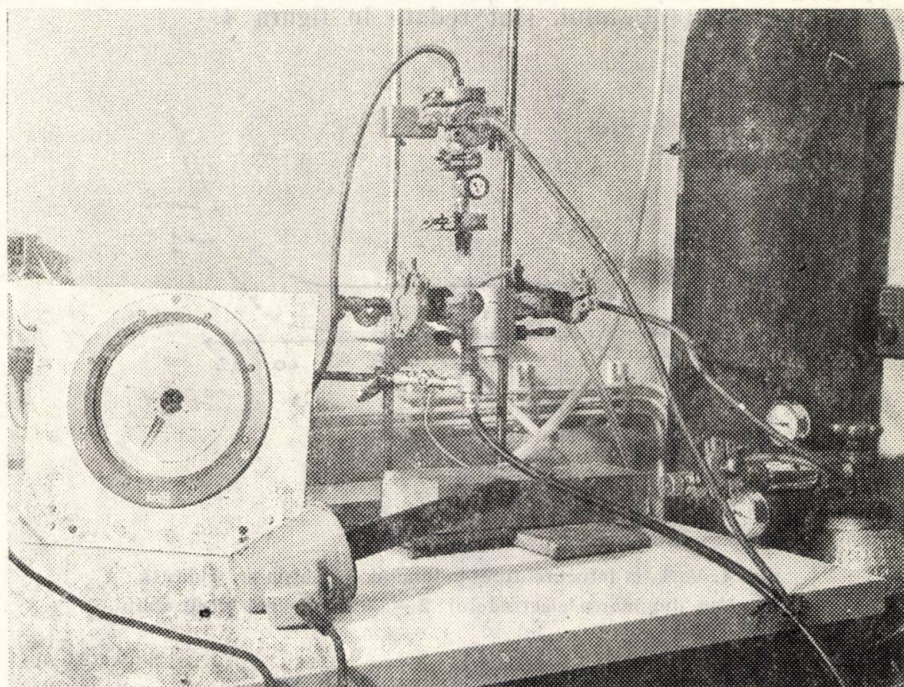


Fig. 3. Instalația de fotoliză a apei

În partea dreaptă a fotografiei se găsesc sursele de gaze folosite pentru generarea ionilor. Partea centrală cuprinde rezonatorul, spațiul în care sub vid au loc reacții la suprafața plăcuței, și care în final conduc la apariția substanțelor cu proprietăți semiconductoare. Se mai disting manometrul și pistolul pentru inițierea descărcării în vid.

Al doilea mod de preparare a electrozilor de lucru a fost introducerea în flacăra becului Mecker a plăcuțelor de tantal timp de 5 minute la o temperatură cuprinsă între 1000°C și 1200°C .

Substanța care se obține în urma ambelor procedee tehnice și care se presupune a fi un oxid de tantal prezintă proprietăți semiconductoare. Nu se obține însă un strat uniform, așa cum s-a constatat atunci când am folosit o lentilă care a concentrat lumina punctiform asupra plăcuței de tantal; schimbând locul de concentrare luminoasă asupra oxidului de tantal depus pe plăcuța metalică se obțineau alte valori ale intensității curentului scurs între electrozi.

Ca sursă luminoasă s-a folosit o lampă de Xe de 500 W. S-alucrat la început cu tot spectrul dar cele mai bune rezultate se obțin atunci când se lucrează la lungimea de undă $\lambda = 2800$ nm.

În celula de electroliză soluția a avut următoarea compoziție : $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M CH}_3\text{—COOH} + 0,05 \text{ M CH}_3\text{—COOH}$ iar pH ul soluției a fost de 4,7. Prin celulă s-a barbotat azot timp de 30 minute înaintea oricăror măsurători. Aceste măsurători care constau în observarea variației intensității curentului electric din celula odată cu schimbarea potențialului, sînt redată în figura 4.

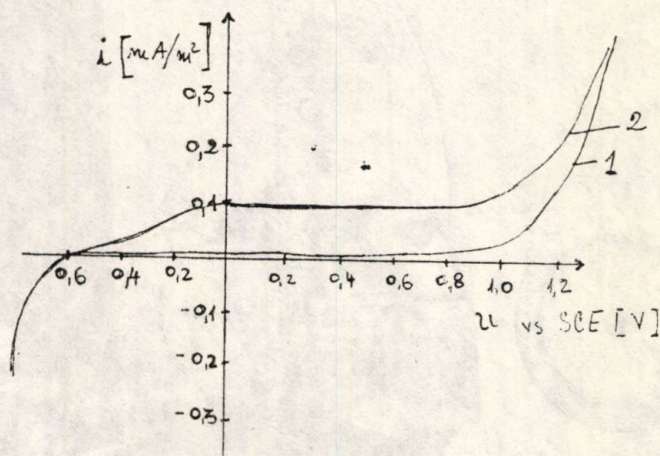
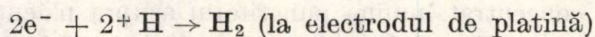
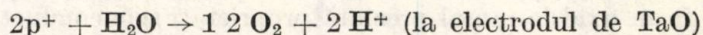
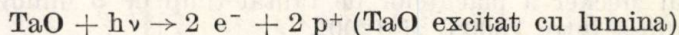


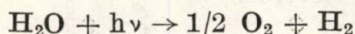
Fig. 4. Variația fotocurentului în funcție de tensiunea aplicată :
1 — fără iluminarea electrodului; 2 — cu iluminarea electrodului.

Ramura 1 arată variația curentului fără iluminare, iar ramura 2 arată variația curentului în funcție de variația potențialului atunci când pe electrodul de lucru format din oxid de tantal (material cu proprietăți semiconductoare) cade un flux luminos. Distanța de la lampa de Xe la electrodul de lucru trebuie menținută absolut constantă.

Prin fotoliză moleculele absorbante sînt excitate electronic, electronul de excitare fiind disponibil pentru o legătură electron-electron. Reacțiile fotochimice ce au loc în celulă sînt :



sau, în rezumat



Pentru descompunerea electrochimică a apei este nevoie de o diferență de potențial mai mare decât 1,23 V între electrodul la care se desfășoară procesul anodic și cel la care se desfășoară procesul catodic, cerință realizată în instalația noastră cu care s-a lucrat.

Încheiere

Lucrarea noastră își propune să prezinte un material nou cu proprietăți semiconductoare din care să se construiască electrozi ce vor putea fi folosiți într-o celulă de fotoliză. Aceasta și în legătură cu intențiile noastre de a realiza o baterie solară care să poată fi folosită la fotoelectroliza apei.

Acest randament nu este mare dar ținând seama de eforturile generale care se fac pentru găsirea de noi procedee prin care să se obțină transformarea energiei solare într-o formă de energie convențională, trebuie privit cu atenție. Prin procedeul descris în prezenta lucrare se poate obține hidrogen, un combustibil de mare valoare care are și avantajul că poate fi stocat și transportat.

BIBLIOGRAFIE

1. J. J. Loferski, J. Appl. Phys, 27, (1956) p. 777.
2. H. Gerischer, J. electrochem. soc., 113 (1966) p. 1174.
3. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972), p. 37.
4. T. Ohnishi, Y. Nakato, H. Tsubomura, Berichte der Bunsen Gesellschaft 79, 4 (1975) p. 523.
5. A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, J. electrochem. Soc., 122, 11 (1975) p. 1487.
6. D. Costache, Rev. Chimie. Vol 31, Nr 2 pp. 203 1980
7. D. Costache, Rev. Chimie, vol. 31 Nr. 4, pg. 345 (1980)

The Photolysis of Water by Tantal Oxide

In the present paper the photoelectrochemical effect of the system Pt/ electrolytic solution/ tantal oxide electrodes has been studied.

The working equipment is presenting, the photocurrent is measuring the experimental results are interpreted. The photocurrent peak for the cell with tantal oxide is placed at 2800 nm. The quantic yields is evaluated.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.: 546.14.07

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA BROMULUI DIN APA DE MARE. I.

CORNELIA BEJAN, GHERGHINA TUDORACHE, IRINA
IONESCU, IOANA JITARU, CORNELIA GURAN, IRINA CONSTANTINESCU,
LUDMILA SECELEANU, V. MĂRCULEȚIU *

S-a studiat posibilitatea extragerii bromului din apa Mării Negre.

Apa de mare este o sursă importantă de materii prime pentru industria chimică.

Pînă în prezent, în apa de mare au fost identificate peste șaptezeci de elemente, cele mai multe găsindu-se în concentrații foarte mici.

Elementele care se găsesc în cantitatea cea mai mare (în afară de oxigen și hidrogen) sînt: sodiu, magneziu, calciu și potasiu, sub formă de cloruri, sulfati, bromuri, ioduri, carbonați, bicarbonați etc.

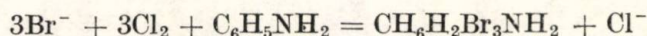
Este cunoscut faptul că pe plan mondial, au fost puse la punct procedee industriale pentru valorificarea apei de mare în vederea obținerii clorurii de sodiu, a sărurilor de magneziu, de potasiu, a bromului și iodului.

După obținerea clorurii de sodiu, bromul a fost primul produs chimic care a fost valorificat la scară industrială, din apa de mare.

Înainte de dezvoltarea industriei de tetraetil-plumb, producția de brom era limitată numai de cerințele industriei chimice de bază.

În perioada anilor 1923—1926, cînd tetraetil-plumbul a devenit un produs chimic de importanță majoră pentru industria petrolieră, în continuă dezvoltare, cererea de brom pe piața mondială a crescut și s-a dat pentru prima oară o atenție deosebită obținerii bromului din apa de mare.

Primul procedeu de obținere a bromului a constat în clorurarea apei de mare, urmată de extragerea bromului ca tribromoanilină conform ecuației:



Prima instalație industrială cu o capacitate de 2.500 tone/an, construită în vederea valorificării bromului prin fixarea lui ca tribromoanilină aparține companiei Dow Chemical și a fost construită în 1933 la Kure Beach (Carolina de Nord).

Manuscris predat redacției la data de 9 aprilie 1979

* Conf. dr.; Conf. dr.; Șef lucrări; Șef lucrări; Asistent; Șef lucrări; Șef lucrări; Conf. dr. Catedra Chimie anorganică

În instalația Dow, chiar atunci când alimentarea era făcută cu soluții foarte diluate în brom (65 p.p.m.) bromul s-a produs la prețuri competitive cu prețurile pieții mondiale /1/.

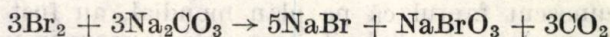
Literatura de specialitate /2, 3/ indică două procedee de bază pentru obținerea bromului la scară industrială (funcție de concentrația în brom a apelor prelucrate): procedeul cu abur (procedeul cald — Kubierschy) pentru apele cu mai mult de 1g/l brom și procedeul cu aer (procedeul Dow) pentru prelucrarea apelor cu un conținut mai mic de 1g/l brom.

Procedeul cald constă în clorurarea simultană cu antrenarea cu abur a bromului separat. Acest procedeu cuprinde mai multe faze: 1. preîncălzirea soluției la 75—80°C; 2. clorurarea soluției; 3. antrenarea bromului eliberat cu abur; 4. îndepărtarea bromului din amestecul de antrenare prin răcire și separare gravitațională; 5. rafinarea bromului.

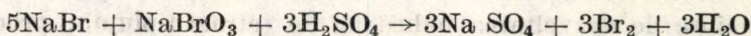
Procedeele moderne care asigură cea mai mare parte din producția mondială realizează antrenarea bromului cu aer (procedeul alcalin sau procedeul acid).

Aceste procedee fac posibilă valorificarea bromului chiar din apă cu un conținut redus de brom, fără a concentra și fără a consuma abur pentru încălzirea ei.

Procedeul alcalin (4,5) constă în: 1. oxidarea sarmurii cu clor pentru eliberarea bromului; 2. îndepărtarea bromului din soluție cu ajutorul aerului; 3. absorbția bromului din aer cu ajutorul unei soluții de carbonat alcalin:



4. acidularea soluției alcaline și separarea bromului eliberat prin distilarea vaporilor:



Ulterior s-a renunțat la absorbția în soluții de sodă și s-a trecut la absorbția bromului din amestecul brom-aer în bioxid de sulf umed (procedeul acid cu aer): $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$

S-a propus de asemenea un procedeu de amestecare a bromului cu ajutorul bioxidului de carbon, care, sub presiune, se dizolvă în saramură, iar la presiune coborâtă se separă antrenând și bromul. După captarea bromului, bioxidul de carbon este recirculat pentru saturarea ulterioară a saramurii /6 — 10/.

Partea experimentală

Lucrarea de față studiază posibilitatea extragerii bromului din apa Mării Negre. În acest scop s-a folosit ca materie primă apa de mare din rada portului Constanța—Tomis.

Determinări de concentrație în brom, efectuate pe probe de apă de mare au stabilit concentrația redusă în acest component (10 — 20 mg/l). Separarea bromului s-a efectuat ținându-se seama de trei etape principale.

În prima etapă s-a realizat concentrarea apei de mare prin evaporare.

În continuare s-au urmărit două etape în procesul de extracție a bromului și anume: acidularea soluției și oxidarea ionului Br^- la Br_2 elementar, stabilindu-se parametrii optimi pentru obținerea unor randamente cât mai ridicate de brom molecular.

1. *Concentrarea apei de mare* de circa trei ori, s-a efectuat prin evaporare la presiunea obișnuită (din 20 l apă de mare după concentrare, s-au obținut 6,5 l). Rezultatele analizei apei de mare neconcentrată și concentrată sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția chimică a apei de mare

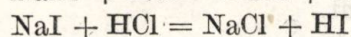
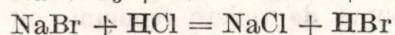
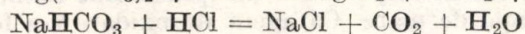
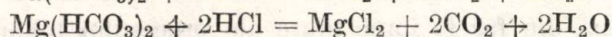
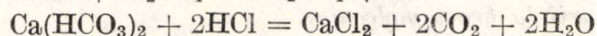
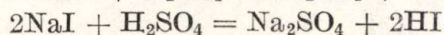
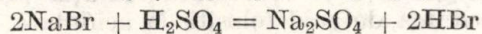
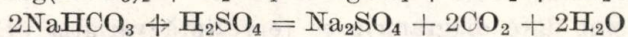
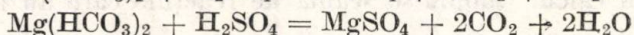
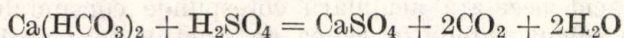
	Ca^{2+} g/l	Mg^{2+} g/l	Na^+ g/l	K^+ mg/l	Br^- mg/l	I^- mg/l	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	pH
Apa de mare înainte de conc.	0,19	0,40	5,35	0,21	13	1,78	5,56	0,98	—	0,33	6,5
Apa de mare după conc.	0,46	0,98	13,75	0,56	35	4,47	14,14	2,43	46,20	0,54	6,5

2. Acidularea apei de mare

Din datele de literatură este cunoscut faptul că valoarea pH-ului apei de mare, folosită ca materie primă la extragerea bromului, este cuprinsă între 2,5 — 3,5; în aceste cazuri, oxidarea ionului Br^- la Br_2 molecular decurge în condiții favorabile.

Acidularea soluției s-a făcut cu soluție de H_2SO_4 1N, sau cu HCl 0,1 N. Cînd conținutul de calciu din probe este mare, este de preferat acidularea cu acid clorhidric pentru a rezulta din reacție clorură de calciu solubilă.

Cantitatea de acid necesară acidulării este consumată pentru neutralizarea bicarbonaților, pentru trecerea bromurilor și iodurilor în acizii respectivi conform reacțiilor de mai jos cît și pentru corectarea pH-ului probelor supuse separării bromului.



Cantitatea de acid consumată în reacțiile de mai sus (tabelul 2) a fost determinată prin titrarea a 200 cm³ apă de mare cu soluție de H₂SO₄ sau HCl 0,1 N, în prezență de metil orange.

Tabelul 2

Cantitatea de acid necesară pentru acidulare

Nr. probei	Apă de mare	Concentrația acid	Necesarul de acid g/l	Necesarul de acid echiv/l
1.	concentrată	H ₂ SO ₄ 1N	0,3185	0,0065
2.	concentrată	HCl 0,1N	0,3312	0,0092
3.	neconcentrată	H ₂ SO ₄ 1N	0,122	0,0025
4.	neconcentrată	HCl 0,1N	0,1782	0,0049

Necesarul de acid pentru atingerea unui pH = 2,5 — 3,5 al probelor s-a stabilit experimental, prin adăugarea de acid sulfuric 1N sau clorhidric 0,1N și măsurarea pH-ului, așa cum rezultă din datele tabelelor 3 și 4.

Tabelul 3

Apă de mare concentrată

pH-ul	6,5	5	4,3	3	2	1,5
H ₂ SO ₄ g/l	0	0,098	0,245	0,3675	0,49	1,225

Tabelul 4

Apă de mare concentrată

pH-ul	6,5	6	5,5	5	4,5	3	2,5	2
HCl g/l	0	0,018	0,054	0,108	0,315	0,378	0,390	0,630

Cantitatea de acid necesară acidulării corespunde consumului de acid determinat prin calcul ținându-se seama de reacțiile care au loc în timpul acidulării.

În fig. 1 și 2 sînt date diagramele ce reprezintă variația pH-ului apei de mare în funcție de cantitatea de acid folosită la acidulare.

3. Oxidarea bromurii la brom molecular

Oxidarea este una din fazele importante ale procesului tehnologic de obținere a bromului din apă de mare. Ca agent de oxidare s-a folosit clorul, acesta fiind indicat atît din punct de vedere economic cît și în ceea ce privește reactivitatea ca oxidant.

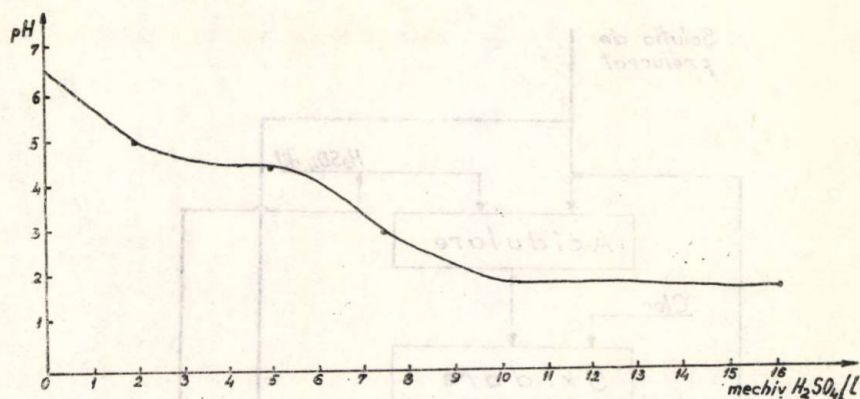
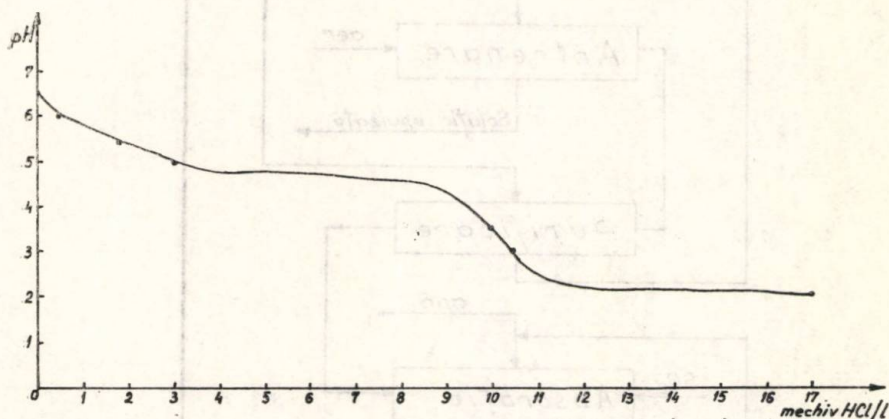


Fig. 1. Variația pH-ului probei cu cantitatea de HCl.

Fig. 2. Variația pH-ului probei cu cantitatea de H_2SO_4 .

Oxidarea cu clor are la bază două procese : unul fizic de dizolvare a clorului în soluție și unul chimic de oxidare a bromurii la brom molecular.

Clorul poate fi folosit la oxidare, atât în stare gazoasă cât și sub formă de apă de clor.

În laborator, au fost efectuate determinări orientative de oxidare a bromului, urmărindu-se variația gradului de oxidare în funcție de următorii factori : — cantitatea de clor ;

- pH-ul soluției
- timpul de agitare al amestecului de reacție.

Clorul s-a adăugat sub formă de apă de clor, cu o concentrație de 3,78 g/l. Cantitatea de clor folosită, s-a variat între cea stabilită stoechiometric și dublul ei. Experiențele s-au efectuat în condiții statice (discontinuu) pe probe de 200 cm³ apă de mare concentrată. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 5.

La calculul clorului necesar stoechiometric, s-a luat în considerație numai conținutul în brom și iod (35 mgBr/l + 3,47 mg I/l = 38,47 mg Br + I/l) al apei de mare.

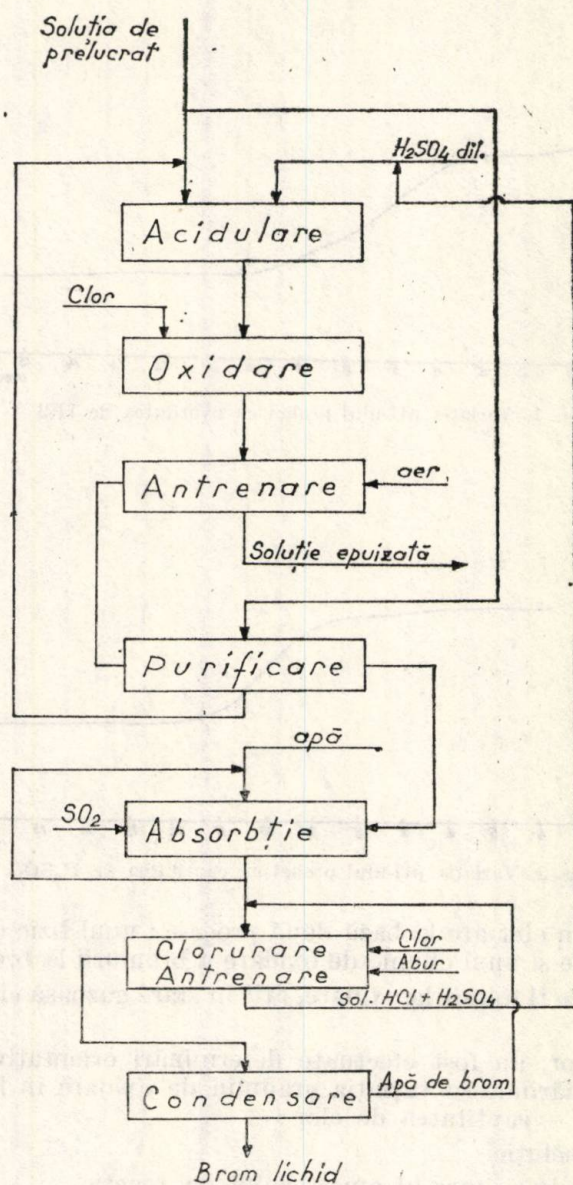


Fig. 3—Schema fluxului tehnologic propus pentru extragerea bromului.

Excesul de clor este necesar pentru celelalte substanțe oxidabile prevăzute în apa de mare.

Din rezultatele obținute s-a constatat că gradul de oxidare maxim a fost de 74,69% și el s-a atins la un exces de clor odată față de cantitatea stoechiometrică necesară, la un pH = 2,5 și la o durată de agitare de 1 oră. În domeniul de pH 1,5 – 3,5, gradul de oxidare variază foarte

Tabelul 5

Variația gradului de oxidare în funcție de diferiți factori

Nr. crt.	Volum apă de mare (cm ³)	pH-ul	Timp de contact (h)	Excesul de clor; clor stoechiometric necesar/ clor total adăugat	Brom legat (mg/l)	Grad de oxidare (%)
1.	200	2,5	1	1,0	20,14	42,47
2.	200	2,5	1	1,25	15,78	54,94
3.	200	2,5	1	1,5	15,52	61,38
4.	200	2,5	1	1,75	10,49	70,03
5.	200	2,5	1	2	8,86	74,69
6.	200	1,5	1	2	7,63	73,34
7.	200	3,5	1	2	10,78	72,08
8.	200	4,5	1	2	13,79	62,04
8.	200	6,5	1	2	22,77	29,2
10.	200	3,5	1/4	2	24,13	31,08
11.	200	3,5	1/2	2	15,54	55,62
12.	200	3,5	3/4	2	11,31	67,71
13.	200	3,5	2	2	27,94	48,75

puțin și se poate considera ca optim $\text{pH} = 3,5$, pentru a se reduce cantitatea de acid necesară în faza de acidulare.

La un pH mai mare de 3,5 se constată o scădere rapidă a gradului de oxidare.

La creșterea timpului de agitare peste 1 oră, se observă o scădere a gradului de oxidare, probabil datorită reacțiilor secundare care se petrec și la care participă și bromul eliberat.

Concluzii

Apa Mării Negre are un conținut mult mai redus în bromuri decât apa mărilor deschise și a oceanelor lumii.

De aceea, pentru valorificarea substanțelor utile din apa Mării Negre sînt mai indicate concentratele provenite de la instalațiile de obținere a apei dulci din apa de mare, prin unul din procedeele de desalinizare cunoscute (concentratele respective au o concentrație în săruri de circa trei ori mai mare decât apa de mare.)

Consumurile de acid sulfuric (clorhidric) și cel de clor în procesul de extragere a bromului din aceste concentrate sînt mult prea mari, iar volumele de soluții concentrate ce s-ar utiliza în fabricații ar fi imense, ceea ce ar crește mult prețul de cost al bromului obținut.

Pentru a fi rentabilă extracția bromului din apa Mării Negre, se impune găsirea unui procedeu de desalinizare mult mai eficient, astfel încît concentratul de apă de mare obținut să aibă un conținut în anion Br^- mult mai ridicat (80 — 100 p.p.m.)

BIBLIOGRAFIE

1. V. I. Ksenzenko, A. S. Stasinevski, „Tehn. broma i ioda., Godhimizdat, Moscova, 1960, p. 115.
2. H. Fossett, Chem. Ind. 1971, 41, p. 1161.
3. I. D. Seroeva, I. I. Ignatenko, N. N. Galikova, Khim. i Tehn. Broma., Godhimizdat, Moscova: 1975, p. 2.
4. Z. E. Jolls, Bromine and its compounds., Ed. Benn-Londra, 199, p. 154.
5. V. I. Ksenzenko, A. M. Nuryev, Izv. Akad. Nauk. Turkm. SSSR, 1966, 1, p. 56.
6. K. A. Erofeeva, N. P. Umarova, Izv. Akad. Nauk. Turkm., Khim. Geol. Nauk, 1970, 2, p. 93.
7. * * * „Standard Methods of Chem. Analysis” Ed. VI, p. 126.
8. * * * „Annual Book of ASTM — Standards”, 1974, p. 31, 32.

Contributions en ce qui concerne la possibilité de l'extraction du Br de l'eau de mer

L'ouvrage présente la possibilité de l'extraction du Br de l'eau de la Mer Noire, ne cherchant un procédé économique.

C.Z.: 661.185 : 621.928.6

SEPARAREA PRIN FLOTAȚIE A DETERGENTULUI NEIONIC TRITON X-100 EXISTENT ÎN APE REZIDUALE

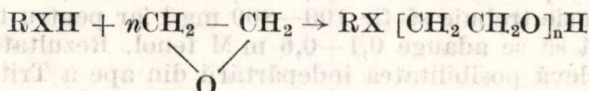
LIGIA STOICA *

Se studiază condițiile de separare prin flotație a detergentului neionic Triton X-100 existent în ape reziduale: pH, concentrația coagulantului, debitul de gaz.

1. Considerații generale

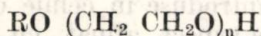
Detergenții neionici fac parte din grupa agenților superficial-activi care prezintă drept grupare hidrofilă neionică, gruparea etoxi (oxigenul eteric din oxidul de etilenă).

Detergenții neionici de tipul polietoxilat se obțin prin reacția oxidului de etilenă cu substanțe hidrofile ce conțin un atom de H activ:



În această reacție R reprezintă gruparea hidrofobă, X reprezintă legătura de conectare la H activ, iar n reprezintă numărul de moli de oxid de etilenă ce reacționează cu un mol de substanță RXH. Gruparea hidrofobă este în general formată dintr-un radical hidrocarbonat alchil sau alchil-aril, cu un număr de atomi de carbon mai mare decât 6. Structura, lungimea și ramificația lanțului influențează produsele sintetizate. Partea hidrofilă ce asigură solubilitatea în apă și în solvenți polari este reprezentată de grupări funcționale de tipul: $-\text{OH}$, $=\text{CO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$.

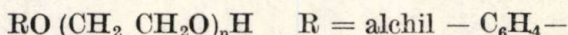
Dintre neionicii polietoxilați prezintă importanță privind domeniile de aplicare, produsele de reacție ale oxidului de etilenă cu alcoolii grași cu formula:



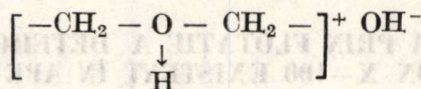
Manuscris predat redacției la data de 3 decembrie 1979

* Șef lucrări dr. ing. Catedra Chimie anorganică

și produsele de reacție ale oxidului de etilenă cu alchilfenolii cu formula :



În general, neionicii de acest tip prezintă o reactivitate chimică redusă, ceea ce explică și numărul limitat de reacții ce ar putea fi folosite pentru determinarea lor cantitativă. Literatura menționează că în soluția apoasă, derivații polietoxilați prezintă totuși un slab caracter cationic determinat de formarea unor hidroxizi de polioxoniu [5]



Detergenții neionici etoxilați sînt în general insensibili față de ionii prezenți într-o soluție, de aceea pot fi folosiți în medii neutre, acide sau alcaline. Solubilitatea în apă este invers proporțională cu temperatura.

Triton X-100 este un octilfenol polietoxilat ($n \approx 10$) ce este folosit în mod curent în cadrul întreprinderilor textile, concentrația în ape reziduale fiind de maximum 50 mg/l.

Existența Tritonului X-100 alături de alți agenți de poluare impune stabilirea unei tehnologii de îndepărtare a acestuia din apele reziduale.

Referitor la posibilitățile de îndepărtare din ape a detergenților neionici, literatura menționează ca tehnici convenabile: adsorbția pe cărbune activ urmată de separarea cărbunelui prin filtrare sau flotație. Astfel Grieves R. și colab [1] recomandă separarea prin flotație a cărbunelui activ pe care se adsorb în prealabil o gamă largă de substanțe organice printre care: detergenți ionici și neionici, produse petroliere, ș.a. Cărbunele activ trebuie să aibă un conținut în carbon de minimum 90% cu dimensiunea particulelor de 1,4–42 μ . Concentrația inițială a cărbunelui în suspensie trebuie să fie 100–800 mg/l iar pentru trecerea neionizilor în spumă să se adauge 0,1–0,6 mM fenol. Rezultatele cercetărilor menționate relevă posibilitatea îndepărtării din ape a Tritonului X-100 la pH aprox. 7 și la concentrație de max. 800 mg/l în cărbune activ.

V. V. Pușcarev [2] într-un studiu privind cercetările din URSS în domeniul flotației particulelor de dimensiuni iono-moleculare, arată că factorii ce influențează separarea prin spumare a detergenților neionici de tip alchilfenoletoxilat sînt:

— concentrația detergentului, pH-ul soluțiilor, efectul electroliților, efectul neelectroliților.

Autorul face o prezentare a rezultatelor obținute la separarea unui izooctilfenoletoxilat cu $n = 7$ prin comparație cu separarea palmitatului de potasiu.

Cercetători japonezi [3] propun pentru îndepărtarea detergenților din ape, fracționarea cu bule sau „aerarea”. Ape reziduale cu conținut în detergent de max. 50 ppm (dodecilbenzensulfonat de sodiu, polietilenglicol, nonilfenoleter, ș.a.) sînt introduse în celule de flotație și aerate timp de 6 min. Spuma formată are aspect afinat, cu o înălțime considerabilă (60 cm) este suflată cu aer pînă cînd înălțimea spumei scade la 3 cm. La un volum de 10 l apă reziduală se obține în final un volum al spumei de 0,16 l ce asigură o scădere a concentrației detergenților pînă la 8 ppm.

Un alt grup de cercetători japonezi [4] propun pentru îndepărtarea detergentilor neionici, încălzirea apelor cu conținut ridicat în detergenți (75 ppm) pînă la punctul de tulburare după următoarea tehnică : o aerare de 20 min., urmată de o centrifugare a stratului dens care se încălzește la 70° și apoi se trece într-o pîlnie de separare.

Față de datele din literatură, se poate aprecia că : drept urmare a reactivității chimice reduse, a solubilității reduse în apă pe de o parte, și capacității pronunțate de a forma spume, pe de altă parte, neionicii de tip fenolpolietoxilat se pot îndepărta din ape prin metode care în principal au la bază adsorbția.

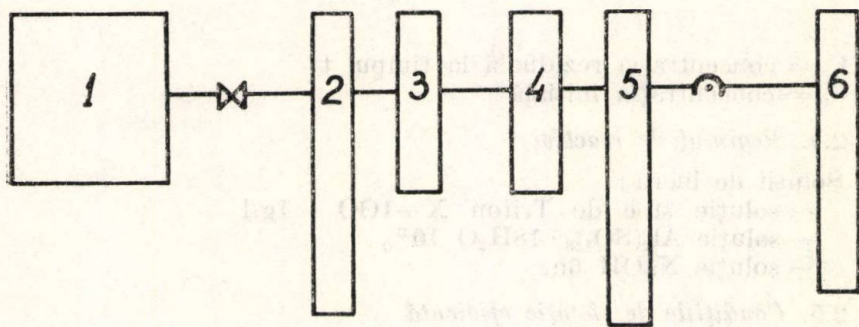
Ca adsorbant se pot folosi : cărbune activ, silicagel, sau $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ca tehnică de separare a adsorbanților încărcăți se poate folosi flotația. [3, 4, 5].

Avînd în vedere că în cadrul unor unități ale M.I.U. există instalații de flotație pentru epurarea apelor, în cadrul acestei lucrări ne-am propus să efectuăm cercetări de laborator pentru stabilirea condițiilor de îndepărtare din ape a Tritonului X-100 — folosit ca agent auxiliar.

După tratare chimică, apele de la o întreprindere textilă au în general un conținut în Triton X-100 sub 50 mg/l și $\text{pH}=7$. De asemenea apele au conținuturi apreciable în produse petroliere și coloranți ce urmează a fi îndepărtate prin flotație, odată cu Triton X-100. [5].

2. Partea experimentală

2.1. *Instalația de laborator* [5] are următoarea schemă de principiu. (fig. 1).



1. Schema de principiu a instalației de flotație

1. Micropompă pentru introducerea aerului în celula de flotație 6
2. Vas tampon
3. Vas cu frită pentru purificare aer
4. Fluometru
5. Manometru cu Hg
6. Celulă de flotație cu frită G_4

2.2. *Stabilirea eficienței separării*

În literatură sînt menționate metode volumetrice, gravimetrice și spectrofotometrice pentru determinarea cantitativă a detergentilor neionici, precum și metode cromatografice pentru separarea și determinarea lor. [6]

În încercările efectuate s-a folosit metoda spectrofotometrică cu cobaltitiocianat de amoniu /6, 7/ care se bazează pe formarea unui complex albastru între oxigenul grupei oxietilenice și reactivi. Complexul se extrage în benzen sau cloroform și are absorbție maximă la $\lambda = 320$ nm sau $\lambda = 610$ nm. Sensibilitatea metodei este totuși limitată — 0,5 mg detergent neionic în proba de analizat — de aceea pentru aprecierea eficienței flotației nu s-au putut trasa curbele de extracție.

Metoda permite determinarea neionicilor polietoxilați în prezență de detergenți cationici și anionici /7/.

Pentru determinarea conținutului în Triton X—100 înainte și după flotație, s-a lucrat cu un volum de 100 ml soluție, absorbanta măsurându-se la 610 nm cu un spectrofotometru VSU 2G folosind metoda graficului de etalonare.

2.3. Metodologie

Soluții apoase cu conținut Triton X—100 de 20—50 mg/l se tratează cu cantități determinate de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (soluție 10%) după care se reglează pH-ul cu NaOH 6n. Se agită 30 sec. după care soluția se introduce în celula de flotație. Se flotează 5 min., respectiv 10 minute la debit de aer redus. După flotație se prelevează 100 ml probă din celulă, care se prelucerează conform metodei de analiză și se stabilește conținutul în Triton X—100 rezidual. Eficiența separării s-a calculat cu formula :

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100$$

unde :

C = concentrația reziduală la timpul t
 C_0 = concentrația inițială

2.4. Regimul de reactivi

Soluții de lucru :

- soluție stoc de Triton X—100 — 1g/l
- soluție $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 10%
- soluție NaOH 6n.

2.5. Condițiile de flotație eficientă

2.5.1. Stabilirea pH-ului optim

Încercările de stabilire a pH-ului optim au avut în vedere posibilitatea îndepărtării Tritonului X—100, în condițiile tratării chimice a apelor reziduale cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ și reglare la pH neutral.

Probe cu conținut de 25 și 50 mg/l Triton X—100 s-au tratat cu sulfat de aluminiu apoi s-a reglat pH-ul la valorile : 6 ; 7 ; 7, 2 ; 8, 8. Rezultatele extracției la timpul 5 min. și 10 min. după flotație sînt prezentate în tabelul 1.

Se observă că în zona neutrală extracțiile sînt suficient de ridicate, dar spuma este afinată, voluminoasă și antrenează mult lichid, astfel încît gradul de concentrare scade.

Tabelul 1

Triton X-100 mg/l	Coagulant mg/l	Timp min.	pH							
			6		7		7,2		8,8	
			C mg/l	ε %	C mg/l	ε %	C mg/l	ε %	C mg/l	ε %
25	50	5	9,5	62	6,5	74	6,0	76	4,5	82
		10	9,0	64	6,0	76	5,5	78	4,0	84
50	80	5	18,5	63	12,5	75	11,5	77	9	82
		10	18,0	64	13,0	74	12	76	8,5	83

Cu creșterea pH-ului se observă o ușoară creștere a eficienței separării, însoțită de o scădere a înălțimii spumei.

Având în vedere condiții deja stabilite pentru îndepărtarea produselor petroliere [5], facem mențiunea că pH-ul cuprins între 7 și 8,8 asigură îndepărtarea concomitentă a detergentului neionic și a produselor petroliere. În absența coloranților, pH-ul 7—7,2 asigură separarea prin flotație a neionicului Triton X—100 până la o concentrație reziduală de 5,5—11,5 mg/l.

2.5.2. Stabilirea concentrației optime de coagulant

Volume de soluții conținând 25 și 50 mg/l 100 Triton X—100 s-au tratat cu cantități variabile de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ și apoi s-a reglat pH-ul la 7,2 și 8,8.

Rezultatele obținute la flotație timp de 5 min. respectiv 10 min. sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Triton X-100 mg/l	pH	Timp min.	Coagulant mg/V pr.					
			50		70		80	
			C mg/l	ε %	C mg/l	ε %	C mg/l	ε %
25	7,25	5	5,5	78	6,5	74	7	72
		10	6	76	6,0	76	6,5	74
25	8,8	5	5	80	5,5	78	6,5	74
		10	5,5	78	6,0	76	6,5	74
50	7,25	5	17,5	65	12,0	76	11,5	77
		15	17,0	66	12,0	75	11,0	78
50	8,8	5	13	74	8,5	83	9	82
		10	13,5	73	9	82	8,5	83

Concentrația optimă de coagulant este de 50–70 mg pentru 200 m probă, în cazul conținutului de 25 respectiv 50 mg Triton X–100/l soluție.

2.5.3. Debitul de gaz

Parametrii optimi ai procesului de flotație trebuie să asigure îndepărtarea detergentului neionic în așa fel încât spuma în care se concentrează neionicul să nu creeze probleme de captare și prelucrare în continuare.

Spuma trebuie să fie densă să aibă un volum scăzut, să antreneze o cantitate minimă de apă și să asigure un grad de concentrare ridicat. Un factor important în realizarea acestei condiții este viteza cu care aerul parcurge lichidul, respectiv debitul de aer care trebuie corelat cu gradul de colapsare al spumei. În cazul Tritonului X–100 ce conține un lanț hidrofob relativ scurt (octifenol) și un lanț hidrofilic mai lung (grupările oxietilenice), distribuția la suprafață se face dezordonat, penetrabilitatea aerului dispersat este mai mare și în consecință există o tendință de formare a unei spume voluminoase, afinate. Introducerea coagulantului ce formează agregate coloidale cu tendință inversă — de depunere — și reglarea atentă a debitului de aer, asigură obținerea unei spume cu un grad de compactitate mai ridicat. Încercări efectuate în cadrul separării colorantului Albastru microdis, cu suport adsorbant $\text{Al}(\text{OH})_3$ [5] au arătat că debitul de gaz de 0,9–1 l/h la o suprapresiune de lucru de 130–140 mm Hg este optim flotării precipitatului gelatinos, (tabel 3) în consecință poate fi menținut și pentru flotația Tritonului X–100. Se va avea în vedere tendința de spumare pronunțată a acestui neionic, de aceea după caz se poate interveni cu un jet de aer asupra spumei.

Tabelul 3

	timp	Debit 1/h		
		0,36	0,54	0,906
ε %	2 min.	81,4	81,5	96,4
	5 min.	88,2	88,0	97,8

Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute în această etapă se poate afirma că este posibilă îndepărtarea prin flotație a Tritonului X–100, în condițiile de tratare chimică cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ a apelor reziduale din unități ale M.I.U.

Spuma relativ instabilă poate fi suflată cu aer, poate fi aspirată sau îndepărtată prin folosirea unei raclete colectoare.

Așa cum rezultă din datele prezentate în literatură, atât electroliții cît și neelectroliții influențează flotația neionicilor de acest tip, de aceea în vederea trecerii la aplicarea industrială se impune continuarea cercetărilor cu luarea în considerare a poluanților ce interferează.

În ce privește instabilitatea spumei cauzată de Triton X–100, se impun cercetări care să conducă la obținerea unor spume peliculare. În acest scop se recomandă drept variantă de flotație, flotația precipitatelor

ce pentru Triton X-100 ar putea fi realizată prin folosirea unor reactivi colectori care să precipite neionicul, precipitatul format să fie suficient de hidrofob dar să prezinte și proprietăți superficial active ca să se poată concentra în spumă.

BIBLIOGRAFIE

1. *Grievies R., Chouinard, J. Appl. Chem.* 19, 1969.
2. *Lemlich R., Adsorbitive bubble Separation techniques* Academic Press., London, 1972.
3. *Nakata Denzabaro, Chem. Abstr.* 80, 11021 h, 1974.
4. *Ibara Tadayoshi, Chem. Abstr.* 80, 21784 h, 1974.
5. *Stoica L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Iași, 1978.*
6. *Stoica L., Bul. Științific I.M.P., VII, 1971, 119.*
7. *Gref R. A. ș.a., J. Amer. Oil Chem. Soc.* 46, 1965, 298.
8. *Stoica L., Bul. Științific I.M.P., VIII, 1971, 185.*

The Separation by Flotation of Nonionic Surfactant Triton X - 100 from Diluted Solutions

The separation conditions of small amounts of nonionic surfactant Triton X-100, by flotation, are studied : pH, coagulant concentration, gas flow rate.

C.Z. 669.35'71'12

CERCETĂRI ÎN VEDEREA STABILIRII CONDIȚIILOR DE TRATAMENT TERMIC ALE BRONZURILOR CU ALUMINIU ȘI FIER

D. CHIRCĂ, M. BANE, GEORGETA COȘMELEAȚĂ*

Bronzurile cu aluminiu și fier au caracteristici fizico-mecanice bune, care pot fi ridicate prin prelucrări metalurgice ulterioare turnării. În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor privind stabilirea unui ciclu optim de tratament termic, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor mecanice ale bronzului cu aluminiu marca $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3$.

Una din căile de realizare a economiei de materiale, este obținerea și folosirea unor aliaje cu caracteristici superioare, care să permită realizarea unor repere cu indici de exploatare superiori și cu greutate mai mică.

În acest sens bronzurile cu aluminiu sînt superioare bronzurilor cu staniu, de exemplu pentru aceeași piesă din bronz cu aluminiu fiind mai mare decît a celei din bronz cu staniu, se reduce grosimea pereților acesteia cu 30 — 35 % și greutatea cu circa 40 — 50 %.

Bronzurile cu aluminiu au caracteristici fizice și mecanice ridicate : duritate 230 — 270 HB, rezistența la rupere $R = 75 - 85 \text{ daN/mm}^2$, limita de curgere $R_c 45 - \text{daN/mm}^2$, alungirea $A_5 = 5 - 10 \%$ reziliența KCU 0,5 — 7 da Nm/cm²; acestor caracteristici li se adaugă o bună rezistență la coroziune în diverși acizi, săruri și apă de mare, rezistență ridicată la oxidare în medii cu gaze calde sau aburi și rezistență la uzură prin frecare. Datorită acestor caracteristici bronzurile cu aluminiu sînt utilizate în industria constructoare de mașini, în industria chimică, în industria petrolieră, în industria construcțiilor navale și altele.

Aliajul $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3$ se utilizează pentru o serie de repere cum sînt : pistoane pentru prese de vulcanizare, roți melcate, bușii etc, iar caracteristicile fizico-mecanice ale sale pot fi îmbunătățite prin prelucrări metalurgice de exemplu prin tratamente termice sau termomecanice.

Materialele arătate și tratamentele aplicate

În lucrare se urmărește stabilirea unei tehnologii optime de tratament termic, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor mecanice ale bronzului cu aluminiu marca $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3$, care are următoarea compoziție chimică : 87,6 % Cu, 8,88 % Al, 3,40 % Fe și 0,12 % Pb + Zn.

Manuscris predat redacției la data de 4 februarie 1980

* Șef lucrări ing., Asist. ing.; Asist. ing. Catedra Metalurgie fizică

Determinările experimentale au fost realizate folosind trei temperaturi de încălzire pentru călire, trei medii de răcire și trei temperaturi de revenire în total 27 de cicluri de tratament termic conform tabelului 1; valorile caracteristicilor mecanice obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

Regimurile de tratament termic și rezultatele experimentale

Nr. crt.	Temperatura de călire °C	Timp de menținere min.	Mediu de răcire	Duritatea HB 12,5/2,5	Duritatea medie HB	Temperatura de răcire °C	Timp de menținere min.	Duritatea HB	Reziliența KCU daNm/cm ²
1	800	120	apă	130,6	141,4	200	120	152,5	9
2				148,3				157,0	8,75
3				145,3				155,0	6
4			apă + 10 % NaOH	185,0	180,3	200		188,0	4
5				156,3		400		155,0	7,5
6				199,6		500		207,5	1,25
7	925	120	ulei	206,6	184,2	200	120	211,0	5,75
8				204,0		400		198,0	2,75
9				141,0		500		146,0	4,25
10			apă	171,3	237,1	200		166,5	10
11				270,0		400		188,0	0,75
12				270,0		500		225,5	1,5
13	1000	120	apă + 10 % NaOH	254,0	227,1	200	120	270,0	1,25
14				245,0		400		266,5	1,0
15				182,3		500		161,0	5,75
16			ulei	150,3	200,8	200		154,5	8,12
17				221,3		400		275,0	1,0
18				231,0		500		214,5	1,25
19	1000	120	apă	227,0	269,2	200	120	280,0	1,25
20				273,6		400		297,5	0,75
21				257,0		500		225,0	1,0
22			apă + 10 % NaOH	263,0	269,8	200		280,5	1,25
23				276,0		400		315,0	0,75
24				270,0		500		214,5	1,25
25			ulei	153,3	222,4	200		174,5	9
26				260,0		400		251,0	1
27				250,0		500		219,5	1,25

Pentru ciclurile de tratament termic în urma cărora s-au obținut valori relativ ridicate ale caracteristicilor mecanice au fost făcute încercări de susceptibilitate la deformare, rezultatele încercărilor fiind consemnate în tabelul 3.

Valorile caracteristicilor mecanice

Tabelul 2

Nr. crt.	Parametrii de tratament termic	R daN/mm ²	A ₅ %
1	925°C/24/apă/200°C/2 h	77,5	1
2	925°C/24/apă/400°C/2 h	86,5	2
3	925°C/24/apă/500°C/2 h	85,5	1
4	925°C/24/apă + 10 %NaOH/200°C/2 h	77,5	1
5	925°C/24/apă + 10 %NaOH/400°C/2 h	77,5	—
6	925°C/24/apă + 10 %NaOH/500°C/2 h	77,5	1

Tabelul 3

Nr. crt.	Parametrii de tratament termic	D (mm)		d (mm)		F (mm)		G (mm)	
		iniț.	final	iniț.	final	iniț.	final	iniț.	final
1.	925°C/24h/apă	57	56,9	31	30,8	6,1	5,7	12	11,8
2.	925°C/24h/apă + 10 %NaOH	57	56,7	31	30,7	6,2	4,8	11,8	11,7
3.	925°C/24h/ulei	57	56,9	31,2	31	6,2	5,9	12,2	12,1
	Δ_1	0,1		0,2		0,4		0,2	
	Δ_2	0,3		0,3		1,4		0,1	
	Δ_3	0,1		0,2		0,5		0,1	

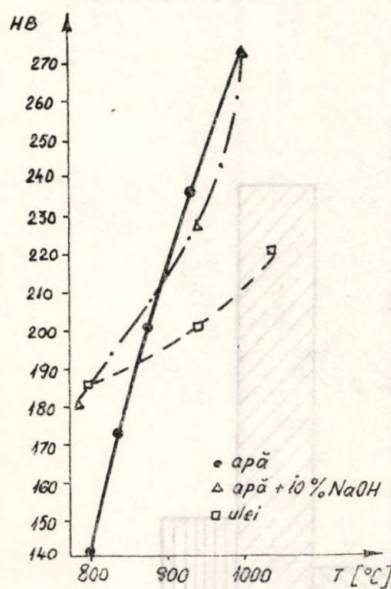


Fig. 1. Influența temperaturii de călire asupra durității

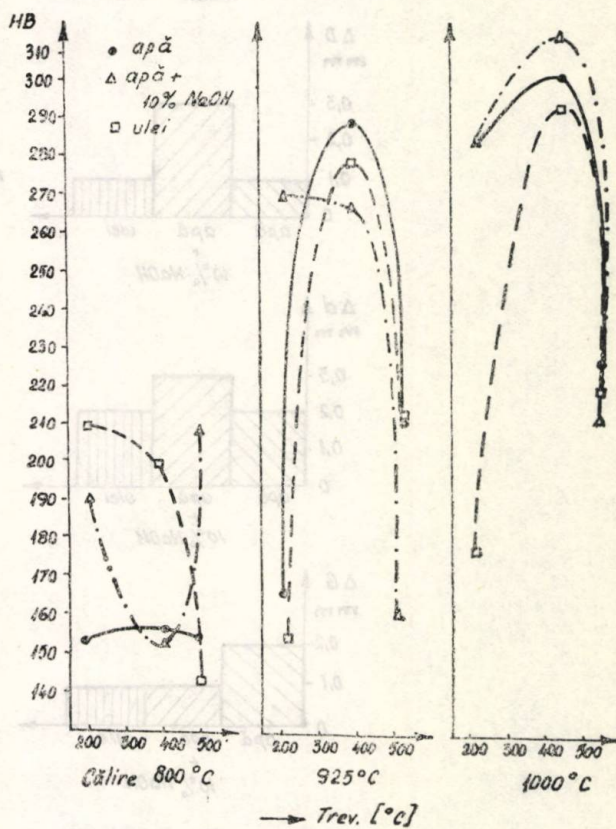


Fig. 2. Influența temperaturii de revenire asupra durității probelor călite de la diferite temperaturi

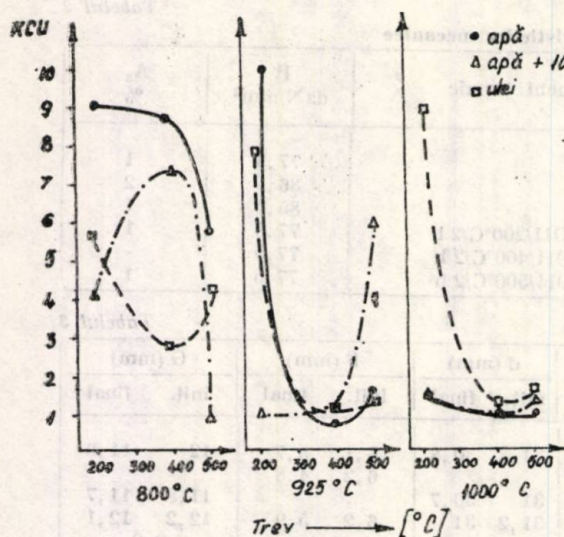


Fig. 3. Influența temperaturii de revenire asupra rezistenței probelor călite la diferite temperaturi și diferite medii

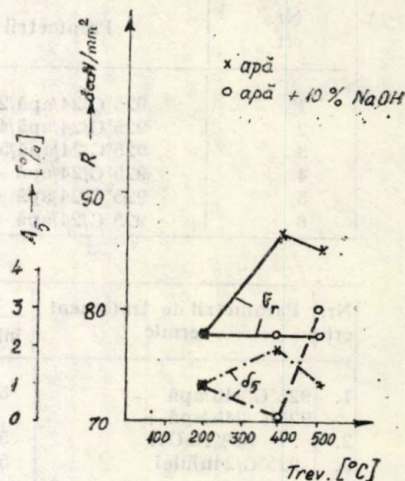


Fig. 4. Influența temperaturii de revenire asupra rezistenței la rupere și alungirii

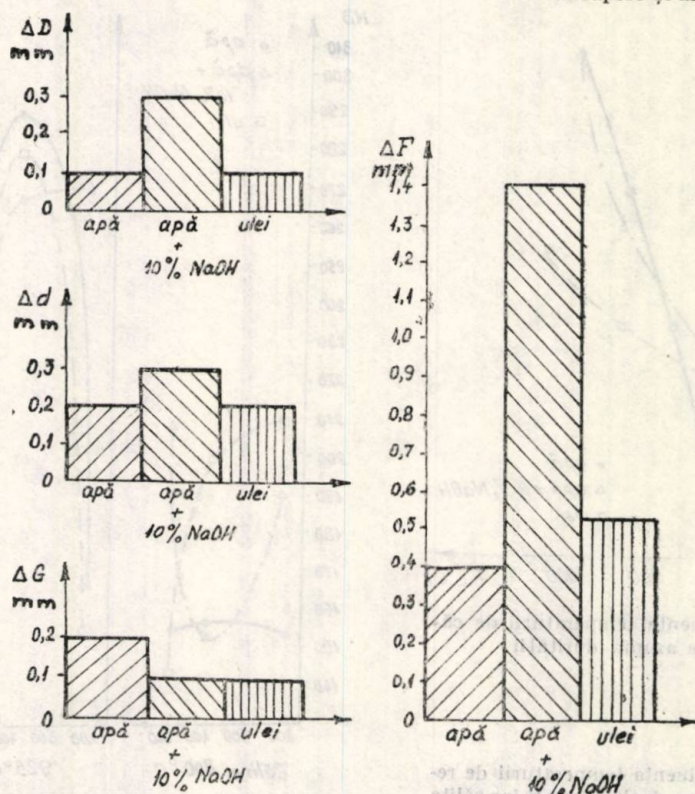


Fig. 5. Influența mediilor de călire asupra deformațiilor

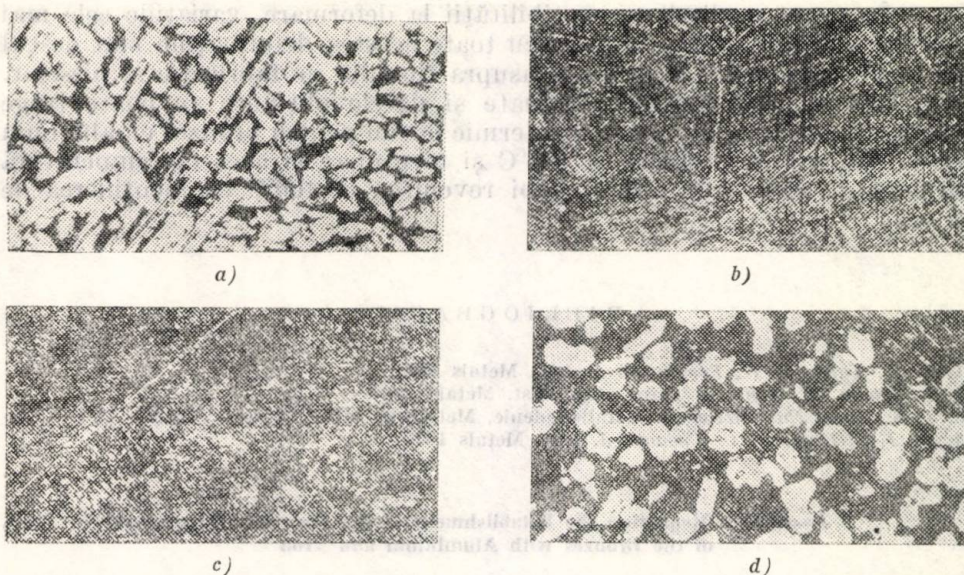


Fig. 6. Structura aliajelor în stare turnată după tratament termic :

- a) turnat (α + eutectoid); b) călit (martensită);
c) călit și revenit la 200°C (martensită revenită);
d) călit și revenit la 400°C (α + eutectoid)

Interpretarea rezultatelor

Analizînd datele experimentale din tabelele 1, 2 și 3 se constată că :

— duritățile cele mai mari se obțin la călirile în apă după încălzirea la temperatura de 925°C așa cum reiese din fig. 1.

— revenirea prin încălzire la temperatura de 400°C a probelor călite duce la obținerea unor valori corespunzătoare pentru duritate, reziliență, rezistență la rupere și alungire (fig. 2, 3 și 4).

— susceptibilitatea la deformare este mică în cazul răcirii în apă și ulei (figura 5).

— prin tratament termic structura grosolană obținută la turnare se modifică așa cum reiese din fig. 6.

Concluzii

Din analiza curbelor de variație a durității cu temperatura de încălzire pentru călire se constată că duritățile cele mai mari se obțin la călirile în apă de la 925°C.

După revenirea la 400°C, probele care în prealabil au fost călite în apă de la 925°C, prezintă valori ridicate pentru duritate și reziliență la rupere : duritatea crește cu circa 60—70 % iar rezistența la rupere cu circa 60 %.

În condițiile menționate anterior, reziliența se păstrează la valori relativ joase (aproximativ 1,5 daNm/cm²), valori frecvent întîlnite la aceste bronzuri.

În urma studierii susceptibilității la deformare, variațiile cele mai mici se obțin la călirea în apă; cu toate acestea deformările sînt destul de mari, ceea ce are consecință asupra fluxului de fabricație al pieselor.

Din experimentările efectuate și datele obținute se poate trage concluzia că ciclul de tratament termic optim pentru bronzul cu aluminiu este: călire prin încălzire la 925°C și menținere la această temperatură urmată de răcirea în apă și apoi revenirea la 400°C cu menținerea de 2 ore.

BIBLIOGRAFIE

1. D. E. Tyler, G. W. Lockington J. Inst. Metals 1971.
2. T. Otsuka, K. Shimizu. Trans. Jap. Inst. Metals 1974.
3. I. S. Umanschi, Fizicescoe Metallovedenie, Metalurgizdat, Moscova, 1955.
4. A. J. Fletcher, D. L. Thomas, J. Inst. Metals 1970.

Researches Regarding the Establishment of the Thermal Treatment of the Bronzes with Aluminium and Iron

The bronzes with aluminium and iron have good physical-mechanical characteristics, which may be improved through metallurgical remaking subsequent to the casting.

Into the work are presented the results of the researches regarding the establishment of an optimum cycle of the thermal treatment; in order to improve the mechanical characteristics of the bronze as aluminium the mark $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3$.

C.Z.: 669.13 669.245

OPTIMIZAREA COMPOZIȚIEI CHIMICE A FONTELOR INALT ALIATE CU NICHEL, TIP NIREZIST

I. RIPOȘAN, M. ILIESCU*

Lucrarea urmărește stabilirea unei compoziții chimice optime a fontelor austenitice cu grafit lamelar, destinată turnării inserțiilor pentru pistoane.

Se recomandă o fontă ce conține 16,5 % Ni 6,5 % Cu și 1,75–1,90 % Cr, caracterizată prin proprietăți mecanice ridicate $R(20^{\circ}\text{C}) = 20\text{--}21 \text{ daN/mm}^2$, $R(450^{\circ}\text{C}) = 16\text{--}17 \text{ daN/mm}^2$, 130–140 HB] și pierderi scăzute la uzarea prin frecare uscată, sub sarcină (2,0–2,4 g/cm² · h).

Fontele austenitice, cu grafit lamelar, aliate cu nichel, crom și cupru, utilizate pentru turnarea inserțiilor pistoanelor MAN, se încadrează în marca L–NiCuCr 15–6–2 (norme ISO), fiind cunoscute sub denumirea de fonte Nirezist 1. Compoziția chimică a acestor fonte se încadrează în limitele prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția chimică, %						
C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	P
max.3	1–2,8	1–1,5	15–18	5,5–7,5	1,75–2,5	max. 0,08

Dintre elementele compoziției chimice, nichelul și siliciul influențează într-o mare măsură valoarea carbonului echivalent și prin acesta volumul retasurii și porozității interne. Pentru acest tip de fonte, turnate în piese cu grosime de 5 mm, se propune următoarea relație pentru calculul carbonului echivalent [1]:

$$Ce = C + 0,3 \text{ Si} + 0,047 \text{ Ni} - 0,005 \text{ Ni} \cdot \text{Si} \quad (1)$$

Creșterea carbonului echivalent de la 3,7 la 4,3 % determină o micșorare a volumului porozităților interne de la 3–4 % la 1–2 %.

Volumul porozităților interne este determinat în mare măsură și de prezența de carburi, care lasă disponibilă o cantitate de grafit, separat în

Manuscris predat redacției la data 11 ianuarie 1980

* Șef lucrări dr. ing; Ing. Catedra Turnătorie-Forjă

timpul solidificării, capabil să conducă la dilatarea fontei și diminuarea porozităților. În fontele Nirezist, carburi apar în principal sub influența cromului.

Caracteristicile fizico-mecanice impuse fontelor Nirezist 1 sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Densitate g/cm ³	Conductivitate termică cal/cm.s. °C	Proprietăți magnetice	R daN/mm ² (20 °C)	HB	R _C daN/mm ²	E daN/mm ²
7,3	0,095	nemagne- tică	15—21	120—215	70—84	8500—10500

În vederea asigurării unei bune prelucrabilități se recomandă ca duritatea să se găsească la limita inferioară a intervalului (130—140 HB).

1. Condiții de experimentare.

Fontele utilizate la experimentări au fost elaborate într-un cuptor cu inducție cu creuzet, de medie frecvență (2500 Hz) cu capacitatea de 250 kg. Încărcătura cuptorului a constat din: 20% fontă nouă (FXI), 10% fier vechi, 9,6% Ni, 4,6% Cu, 1,33% FeMn, 2,5% FeCr, 0,4% FeSi 75, 51,5% deșeuri proprii. Fonta a fost modificată cu 0,4% FeSi 90.

Au fost elaborate un număr de 65 șarje de fontă la care au fost variate conținuturile elementelor de aliere (Ni, Cr, Cu) în limitele: 5,5—7,5% Cu, 15,3—18,5% Ni și 1,65—2,5% Cr. Compoziția chimică de bază a fontei s-a încadrat în limitele: 2,83—3,0% C, 2,10—2,96% Si, 1,05—1,38% Mn, 0,05—0,08% P.

Din fonta elaborată au fost turnate probe pentru analiza chimică rapidă (analiză spectrală), probe pentru încercările mecanice precum și inserții (0,56 kg).

A fost determinată rezistența la tracțiune a fontelor la temperatura ambiantă (20°C—R₂₀) precum și la cald (450°C—R₄₅₀), duritatea (HB) precum și comportarea la uzare, în condiții de încercare la frecare uscată a probelor, pe un disc din oțel manganos, aflat în mișcare. (timpul de încercare —30').

Analiza metalografică a fost efectuată pe probe prelevate din inserțiile turnate.

2. Rezultate obținute

În cadrul lucrării, a fost urmărită influența fiecăruia din cele trei elemente de aliere, în condiții în care celelalte două variau în limitele prezentate anterior.

Structura fontelor este prezentată în figurile 1,2 și 3.

În figura 1 este prezentată structura normală a fontelor înalt aliate cu Ni, Cu și Cr, constind din austenită, grafit lamelar și carburi (4%). Grafitul se găsește sub formă lamelară, cu o repartitie în rozetă și interdendritică, în timp ce carburile apar în proporție de 3—5%.

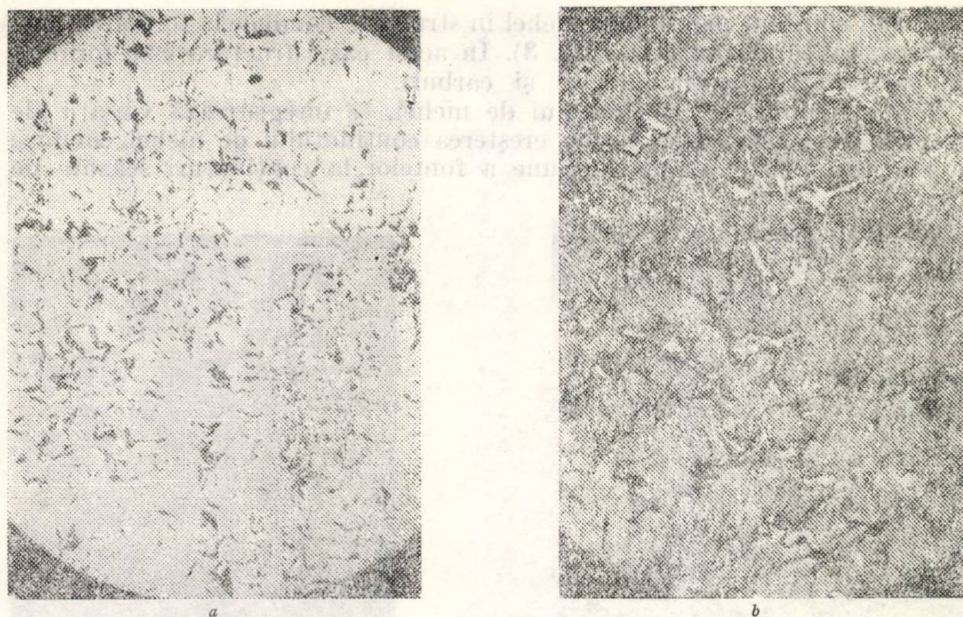


Fig. 1

În cazul în care cromul depășește 2,0%, carburile apar în structură în proporție de peste 5%. Astfel, în figura 2, la un conținut de 2,5% Cr, structura prezintă 9% carburi.

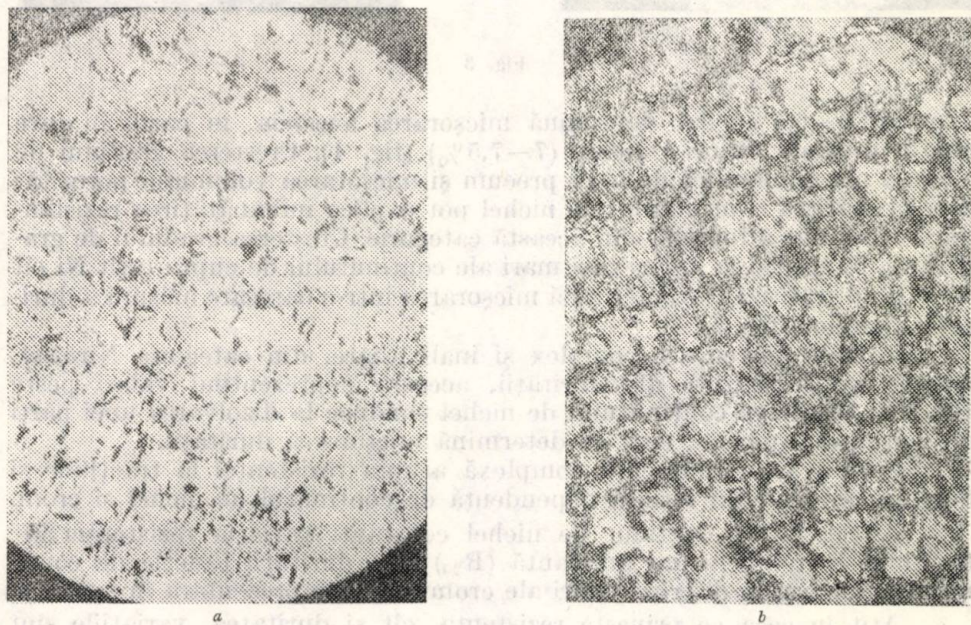


Fig. 2

Un conținut mai mic de nichel în structură conduce la formarea unei mase metalice martensitice (fig. 3). În acest caz, structura este formată din martensită, grafit lamelar și carburi.

La schimbarea conținutului de nichel, se înregistrează variații ale proprietăților mecanice. Astfel, creșterea conținutului de nichel conduce la mărirea rezistenței la tracțiune a fontelor, la conținuturi scăzute de

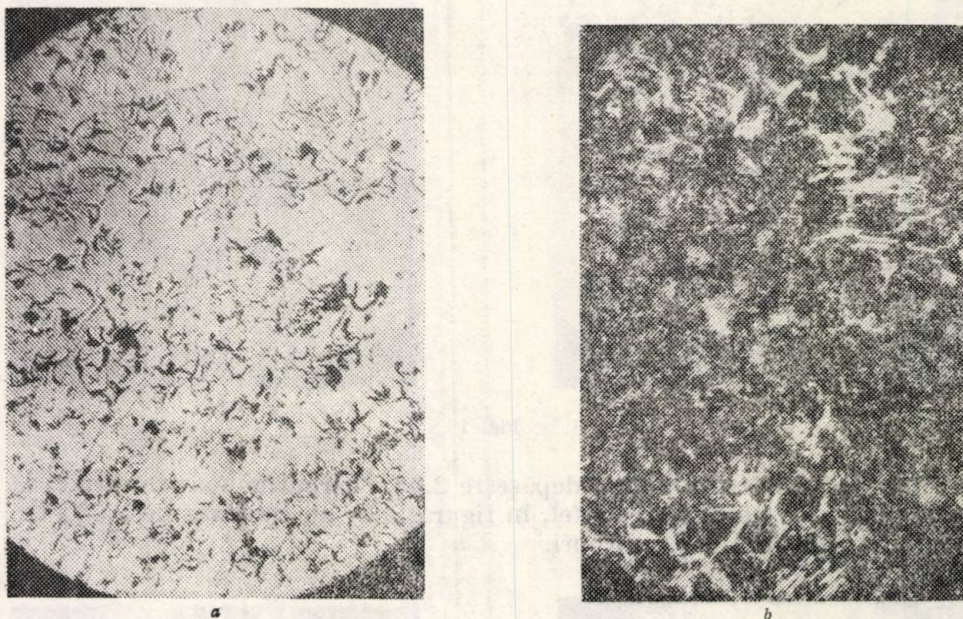


Fig. 3

cupru (5,5—6,5%) dar determină micșorarea acesteia, în cazul în care cuprul prezintă valori ridicate (7—7,5%) (fig. 4). Creșterea gradului de aliere a masei metalice de bază precum și micșorarea volumului porozităților la mărirea conținutului de nichel pot explica îmbunătățirea rezistenței la tracțiune a fontelor din această categorie. Creșterea gradului de grafitizare, în special la valori mai mari ale conținutului de cupru (atât Ni cât și Cu fiind grafitizante) determină micșorarea într-o oarecare măsură a durității fontelor (fig. 5).

Fontele austenitice complex și înalt aliate, din categoria Nirezist, posedă valori scăzute ale durității, aceasta neprezentind valori peste 160 HB. Creșterea conținutului de nichel conduce la dizolvarea unei părți din carburile apărute, ceea ce determină micșorarea durității.

Cuprul are o influență complexă asupra rezistenței la tracțiune și durității fontelor, în strinsă dependență de conținutul de nichel și crom.

Astfel, la un conținut de nichel constant, variația rezistenței la tracțiune la temperatura ambiantă (R_{20}) și a durității funcție de conținutul de cupru, la diferite valori ale cromului, este prezentată în figura 6.

Atât în ceea ce privește rezistența, cât și duritatea, variațiile sînt de același gen, cu un maxim la circa 6,5% Cu. Insumarea efectului de ali-

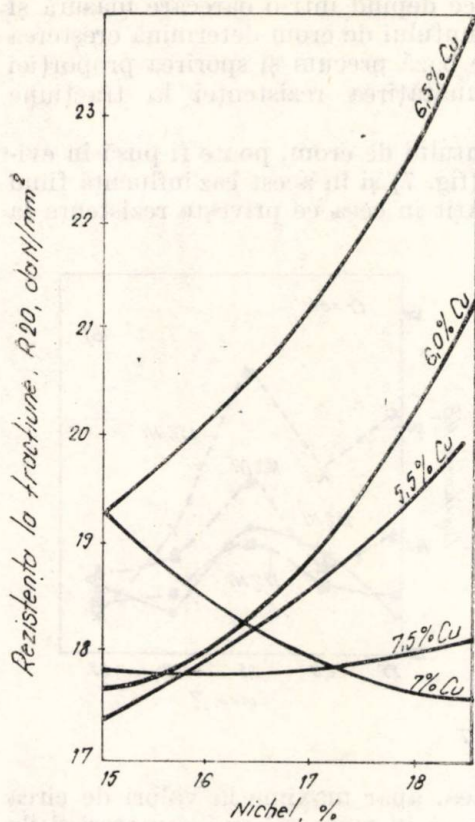


Fig. 4

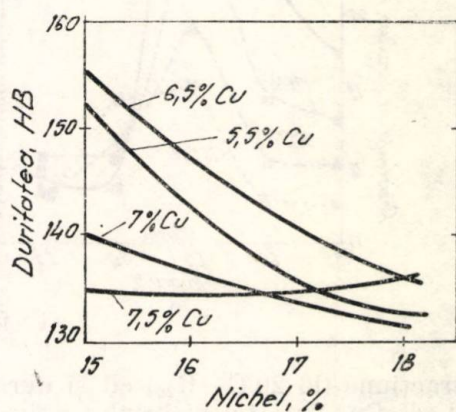


Fig. 5

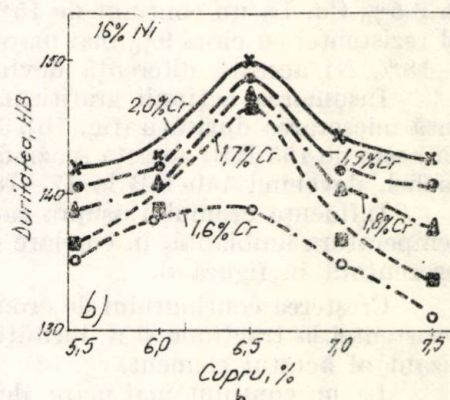
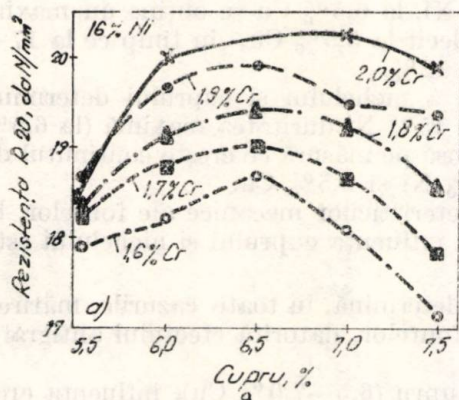


Fig. 6

ere a cuprului la cel al nichelului determină îmbunătățirea proprietăților mecanice, dar acțiunea puternic grafitizantă a celor două elemente, manifestată la valori de peste 6,5% Cu determină înrăutățirea acestora. În

aceste condiții, caracteristicile mecanice depind într-o oarecare măsură și de conținutul de crom. Creșterea conținutului de crom determină creșterea gradului de aliere a masei metalice de bază precum și sporirea proporției de carburi, ceea ce favorizează îmbunătățirea rezistenței la tracțiune (5–10%) și mărirea durității (8–10%).

La păstrarea constantă a conținutului de crom, poate fi pusă în evidență influența cuprului și nichelului (fig. 7) și în acest caz influența fiind similară celei prezentate în figura 6. Atât în ceea ce privește rezistența la

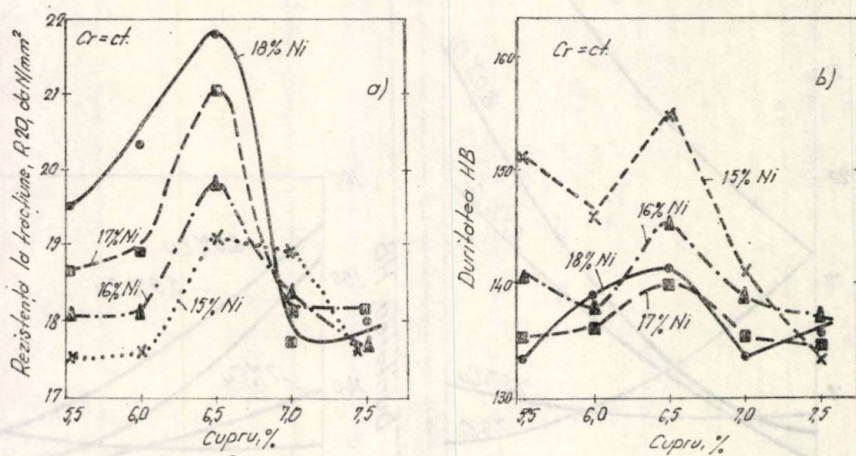


Fig. 7

tracțiune (la 20°C— R_{20}) cât și duritatea, apar maxime la valori de circa 6,5% Cu. Variația nichelului influențează în mare măsură caracteristicile mecanice. Astfel, creșterea conținutului de nichel mărește rezistența la tracțiune, la un conținut dat de cupru, accentuând valorile maximului de la 6,5% Cu. La un conținut de 15% Ni, la 6,5% Cu se obține un maxim al rezistenței cu circa 9% mai mare decât la 5,5% Cu, în timp ce la 17–18% Ni această diferență devine 12%.

Însumarea acțiunii grafitizante a nichelului și cuprului determină însă micșorarea durității (fig. 7b). La 15% Ni duritatea maximă (la 6,5% Cu) este de 155 HB, aceasta scăzând însă pe măsură ce crește conținutul de nichel, devenind 140 HB la 17–18% Ni și 6,5% Cu.

Influența cromului asupra caracteristicilor mecanice ale fontelor, la temperatura ambiantă, în corelare cu influența cuprului și nichelului este prezentată în figura 8.

Creșterea conținutului de crom determină, în toate cazurile, mărirea rezistenței la tracțiune și a durității fontelor, datorită efectului antigrafitizant al acestui element.

La un conținut mai mare de cupru (6,5–7,0% Cu), influența cromului este mai accentuată decât la valori mai scăzute (5,5–6,0% Cu). Astfel, creșterea cromului de la 1,6 la 2,0% determină o mărire a rezistenței la tracțiune cu 22–25% față de 12–15% în cel de al doilea caz. Variația conținutului de nichel în limitele 15–18% influențează în mică măsură acțiunea cromului.

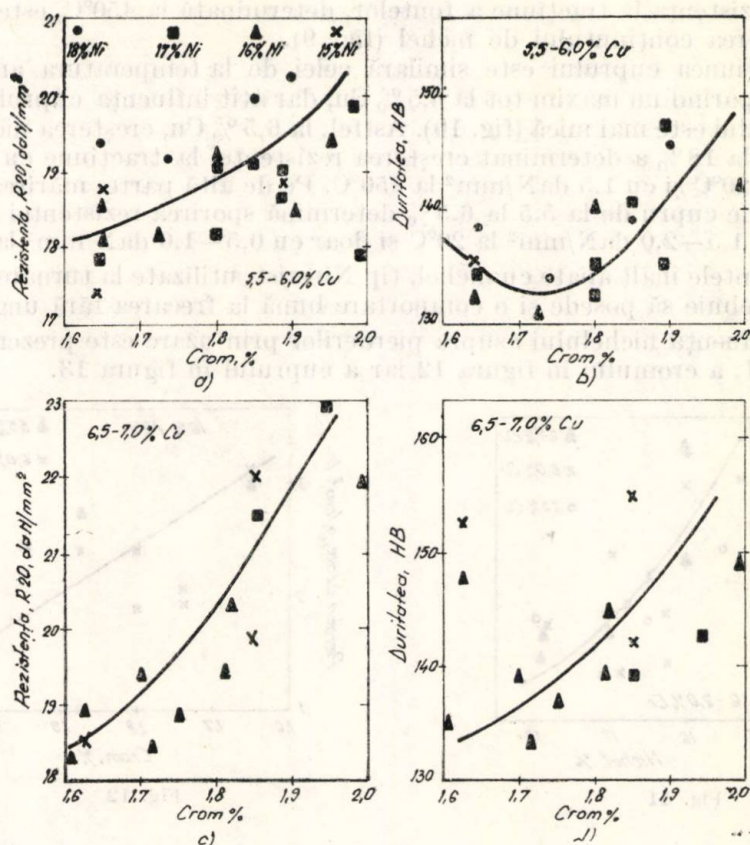


Fig. 8

Creșterea conținutului de crom peste 2,0 % determină mărirea proporției de carburi în structura fontelor, ceea ce conduce la sporirea porozităților. Având în vedere rolul pozitiv al cromului, se impune obținerea unor carburi fin dispersate în masa metalică și într-o proporție ce nu depășește 5 %.

Rezistența la cald a fontelor aliate este prezentată în figurile 9 și 10.

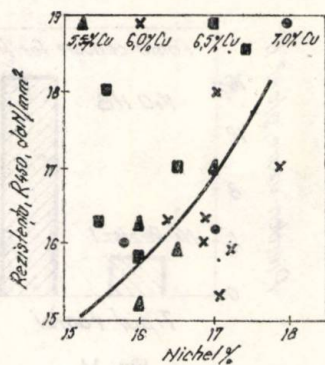


Fig. 9

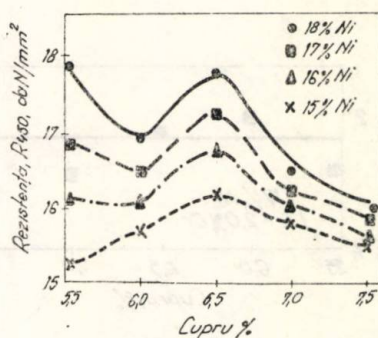


Fig. 10

Rezistența la tracțiune a fontelor, determinată la 450°C, este mărită la creșterea conținutului de nichel (fig. 9).

Acțiunea cuprului este similară celei de la temperatura ambiantă (20°C), apărind un maxim tot la 6,5 % Cu, dar atît influența cuprului cît și a nichelului este mai mică (fig. 10). Astfel, la 6,5 % Cu, creșterea nichelului de la 15 la 18 % a determinat creșterea rezistenței la tracțiune cu 3 daN/mm² la 20°C și cu 1,5 daN/mm² la 450°C. Pe de altă parte, mărirea conținutului de cupru de la 5,5 la 6,5 % determină sporirea rezistenței la tracțiune cu 1,5—2,0 daN/mm² la 20°C și doar cu 0,5—1,0 daN/mm² la 450°C.

Fontele înalt aliate cu nichel, tip Nirezist, utilizate la turnarea inserțiilor, trebuie să poseze și o comportare bună la frecarea fără ungere.

Influența nichelului asupra pierderilor prin uzare este prezentată în figura 11, a cromului în figura 12 iar a cuprului în figura 13.

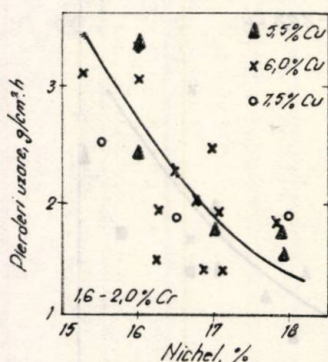


Fig. 11

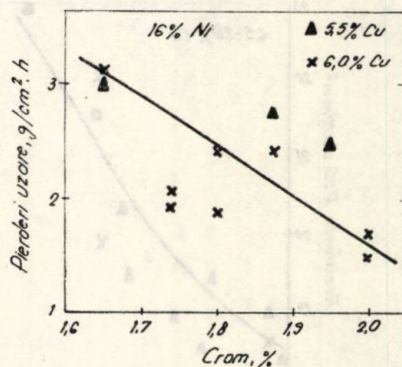


Fig. 12

Creșterea conținutului de nichel determină micșorarea pierderilor prin uzare a fontelor austenitice, fără ca variația cuprului să influențeze în mod vizibil (fig. 11). Mărirea proporției de crom, care conduce la creșterea cantității de carburi din structura fontelor favorizează micșorarea pierderilor prin uzare (fig. 12).

La conținuturi constante de nichel și crom, cuprul are o influență nesemnificativă asupra comportării la uzare prin frecare uscată a fontelor (fig. 13).

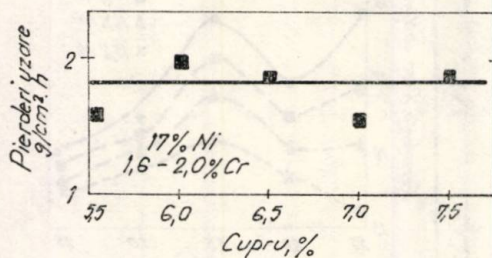


Fig. 13

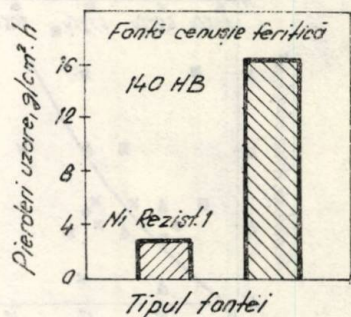


Fig. 14

Deși posedă o duritate scăzută (130—160 HB), fontele înalt aliate, cu nichel au o comportare foarte bună la uzare, comparativ cu fontele cenușii, nealiate.

În figura 14 este prezentată comportarea la uzare a fontelor înalt aliate cu nichel (7,05 % Cu, 1,72 % Cr, 15,7 % Ni), cu duritatea de 140 HB, comparativ cu cea a unei fonte cenușii cu grafit lamelar, cu structură ferică (98 % F), de aceeași duritate (140 HB).

Concluzii

Fontele austenitice, înalt aliate cu nichel (15—18 %), aliate suplimentar în crom (1,5—2,5 % Cr) și cupru (5,5—7,5 % Cu), cu o structură formată din austenită, carburi (max. 5 %) și grafit lamelar fin dispersat (max. 100 μ m) posedă caracteristici bune pentru turnarea inserțiilor pentru pistoane.

Caracteristicile mecanice impuse acestor fonte ($R_{20} = 20-21$ daN/mm², $R_{450} = 16-17$ daN/mm², 130—140 HB) sînt realizate la următoarea compoziție chimică (optimă) : 16,5 % Ni, 6,5 % Cu, 1,75—1,9 % Cr. La această compoziție chimică, fontele au o comportare bună la uzare ($P_{uz} = 2,0 - 2,4$ g/cm².h).

Compoziția chimică recomandată asigură atît caracteristici mecanice superioare (la rece și la cald) cît și un cost de producție mai scăzut al fontei, în special datorită înlocuirii unei părți din nichel cu cupru, acest ultim element fiind utilizat la puterea sa maximă de acțiune.

BIBLIOGRAFIE

1. Sofroni, L., Ștefănescu, D. M. — Fonte speciale, Editura tehnică, București, 1974.

On the Chemical Composition of the Austenitic Cast Iron (Niresist)

In this paper the experimental results of the investigation considering the optimising of the austenitic cast iron composition are presented.

The following chemical composition is recommended : 16,5 % Ni, 6,5 % Cu, 1,75—1,90 % Cr. Where are obtained the following mechanical properties : $R(20^{\circ}\text{C}) = 20-21$ daN/mm², $R(450^{\circ}\text{C}) = 16-17$ daN/mm², 130—140 HB and very high wear hardness.

Orthophosphoric acid is a colorless, odorless, crystalline solid. It is a weak acid, with a pK_a of 1.2. It is soluble in water, and its solutions are used in a variety of applications, including as a buffer, a reagent, and a component of fertilizers. The acid is also used in the production of phosphates and phosphates, which are used in a variety of applications, including as a component of fertilizers, a reagent, and a component of detergents.

Orthophosphoric acid

Orthophosphoric acid is a colorless, odorless, crystalline solid. It is a weak acid, with a pK_a of 1.2. It is soluble in water, and its solutions are used in a variety of applications, including as a buffer, a reagent, and a component of fertilizers. The acid is also used in the production of phosphates and phosphates, which are used in a variety of applications, including as a component of fertilizers, a reagent, and a component of detergents.

Orthophosphoric acid

Orthophosphoric acid is a colorless, odorless, crystalline solid. It is a weak acid, with a pK_a of 1.2. It is soluble in water, and its solutions are used in a variety of applications, including as a buffer, a reagent, and a component of fertilizers.

Orthophosphoric acid is a colorless, odorless, crystalline solid. It is a weak acid, with a pK_a of 1.2. It is soluble in water, and its solutions are used in a variety of applications, including as a buffer, a reagent, and a component of fertilizers.

Orthophosphoric acid is a colorless, odorless, crystalline solid. It is a weak acid, with a pK_a of 1.2. It is soluble in water, and its solutions are used in a variety of applications, including as a buffer, a reagent, and a component of fertilizers.



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București».

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématique et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“, «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București».

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ and «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București».

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ et «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București».

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMANIA**

Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE—METALURGIE

**TOMUL XLIII NUMĂRUL 3 ANUL 1980
IULIE—SEPTEMBRIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL: Academician *Radu Voinea*

MEMBRII: Prof. dr. ing. *Constantin Băldă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Clorănescu Nențescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Martin Rădot*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vlăcu*.

Editor: Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX: 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
Import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



MATEMATICĂ

C. Bucur	
Sur la mesure élémentaire de l'ensemble de points dans l'espace euclidien E_n . . .	3
M. Moroianu	
Teoremele lui Zorn-Bourbaki și aplicații ale lor	9

FIZICĂ

Cornelia Moțoc, R. Mitroi, C. Roșu	
Asupra unor fenomene de histerezis în mixturi de cristale lichide	15
G. Lăzărescu, Doina Gavrila	
The Evaluation of Electric Current Produced by Gamma Radiation in Polyethylene	23

CHIMIE

D. Negoiu, Ileana Șerban	
Combinații complexe ale rodiului (I) și rodiului (III) cu tribenzilarsina	29
E. Segal, P. Popescu	
Cinetica reducerii catalizatorilor $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ în hidrogen	39
Elena Constantinescu, Georgiana Clinci	
Oxidarea anodică a unor alcooli pe electrozi de nichel	49
D. Fătu, Raluca Weiss	
Cinetica proceselor de descompunere termică în sistemul $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{SrCO}_3$. . .	57
C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini	
Structura electronică a unor aminodifenileteri	61
A. F. Dăneț, Angela Mateescu, D. Cruceru, F. Bodo	
Determinarea paladiului și argintului din aliaje de tip pallag cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenil sulfonat de sodiu)-triazen	69
D. Costache	
Fotoelectroliza apei într-o celulă cu electrozi de lucru, construiți din oxid de vanadiu sau oxid de wolfram	75

INGINERIE CHIMICĂ

Cornelia Bejan, Rodica Cătuneanu, Ileana Niculescu, Ligia Stoica	
Purificarea prin schimb ionic a bromurii de sodiu de uz farmaceutic	81
F. Daneș, Silvia Daneș	
Stabilirea condițiilor de determinare experimentală a punctelor izotermale de adsorbție din soluții prin metoda statică	89
M. Trifan, R. Avram	
Oxidarea lauronitrilului în prezența naftenatului de cerlu	97

METALURGIE

T. Dulămiță, C. Dumitrescu, E. Florian, D. Chircă, D. Bojin	
Studii și cercetări experimentale privind unele aspecte ale proceselor de cavitație care au loc la cămășile de cilindri ale motoarelor cu combustie internă . . .	103

H.

Par cette transformation le hyperplan $\pi_1 = \lambda$ devient le hyperplan

Notons par Ω la projection orthogonale de l'origine 0 sur le hyperplan π_1 et par $\xi_1, \dots, \xi_{n-1}$ les coordonnées des axes $\pi_1, \dots, \pi_{n-1}$ par la transformation (4). Alors, en notant par $\xi_1^*, \dots, \xi_{n-1}^*$ les coordonnées du point λ_1 considéré comme un point dans l'espace euclidien à $n-1$ dimensions M , relativement au système d'axes $\Omega \xi_1^*, \dots, \Omega \xi_{n-1}^*$ on a

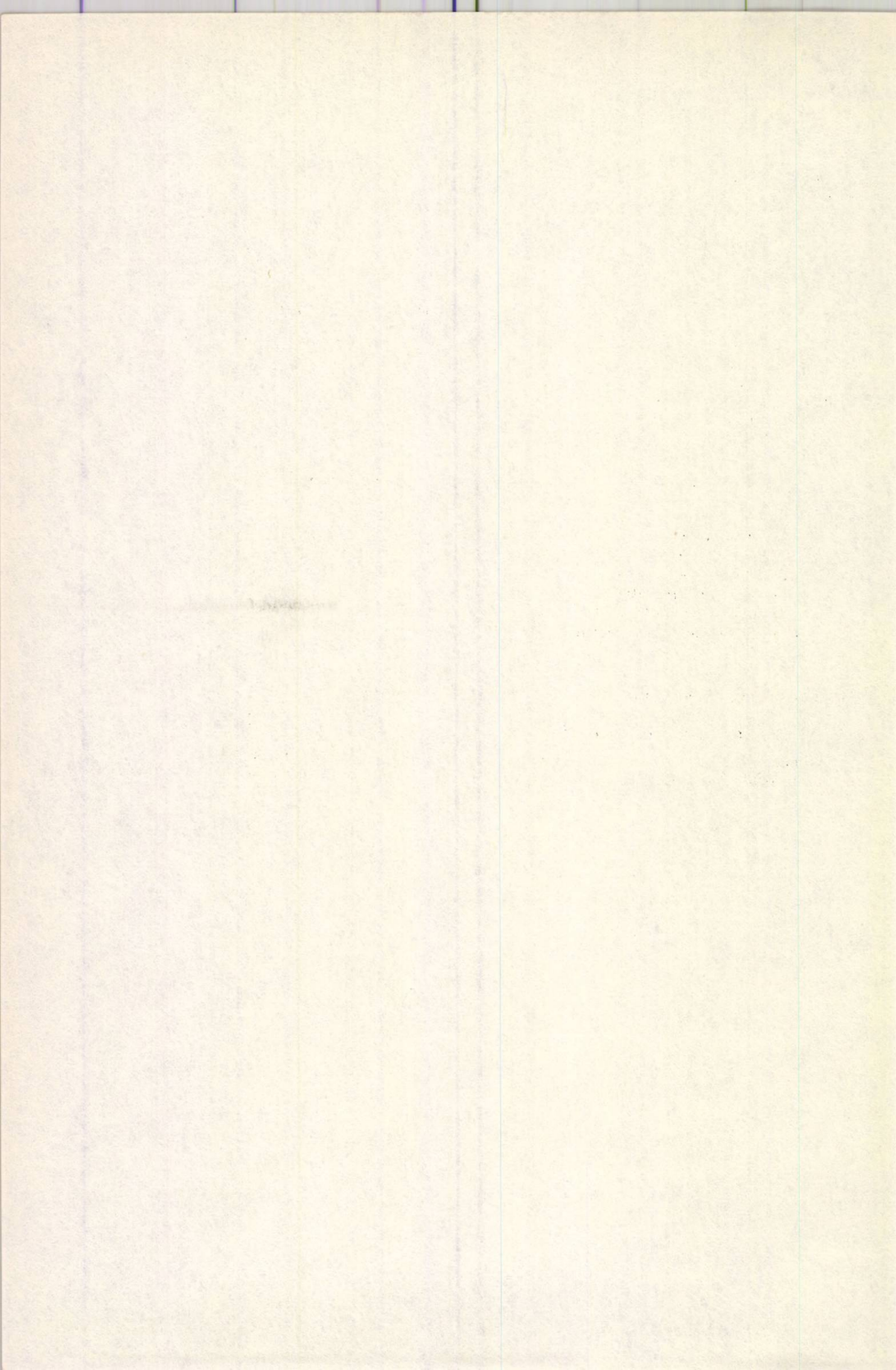
$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_1 \cos \varphi_1 + \lambda_2 \sin \varphi_1 \\ \lambda_2 &= -\lambda_1 \sin \varphi_1 + \lambda_2 \cos \varphi_1 \\ \lambda_3 &= -\lambda_1 \cos \varphi_2 + \lambda_2 \sin \varphi_2 + \lambda_3 \cos \varphi_3 \\ \lambda_4 &= -\lambda_1 \sin \varphi_2 + \lambda_2 \cos \varphi_2 + \lambda_3 \sin \varphi_3 \\ &\vdots \\ \lambda_{n-1} &= -\lambda_1 \cos \varphi_{n-1} + \lambda_2 \sin \varphi_{n-1} + \lambda_{n-1} \cos \varphi_n \\ \lambda_n &= -\lambda_1 \sin \varphi_{n-1} + \lambda_2 \cos \varphi_{n-1} + \lambda_{n-1} \sin \varphi_n \end{aligned} \quad (5)$$

d'où

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_1 \cos \varphi_1 + \lambda_2 \sin \varphi_1 \\ \lambda_2 &= -\lambda_1 \sin \varphi_1 + \lambda_2 \cos \varphi_1 \\ \lambda_3 &= \lambda_1 \cos \varphi_2 + \lambda_2 \sin \varphi_2 + \lambda_3 \cos \varphi_3 \\ \lambda_4 &= -\lambda_1 \sin \varphi_2 + \lambda_2 \cos \varphi_2 + \lambda_3 \sin \varphi_3 \\ &\vdots \\ \lambda_{n-1} &= \lambda_1 \cos \varphi_{n-1} + \lambda_2 \sin \varphi_{n-1} + \lambda_{n-1} \cos \varphi_n \\ \lambda_n &= -\lambda_1 \sin \varphi_{n-1} + \lambda_2 \cos \varphi_{n-1} + \lambda_{n-1} \sin \varphi_n \end{aligned} \quad (5')$$

Les équations (5) et (5') représentent le changement de variables

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_1 \cos \varphi_1 + \lambda_2 \sin \varphi_1 \\ \lambda_2 &= -\lambda_1 \sin \varphi_1 + \lambda_2 \cos \varphi_1 \\ \lambda_3 &= \lambda_1 \cos \varphi_2 + \lambda_2 \sin \varphi_2 + \lambda_3 \cos \varphi_3 \\ \lambda_4 &= -\lambda_1 \sin \varphi_2 + \lambda_2 \cos \varphi_2 + \lambda_3 \sin \varphi_3 \\ &\vdots \\ \lambda_{n-1} &= \lambda_1 \cos \varphi_{n-1} + \lambda_2 \sin \varphi_{n-1} + \lambda_{n-1} \cos \varphi_n \\ \lambda_n &= -\lambda_1 \sin \varphi_{n-1} + \lambda_2 \cos \varphi_{n-1} + \lambda_{n-1} \sin \varphi_n \end{aligned}$$



C.Z.: 517.4/5

TEOREMELE LUI ZORN-BOURBAKI ȘI APLICAȚII ALE LOR

MIHNEA MOROIANU *

Fie $(F, \leq)$ o mulțime parțial ordonată, $\mathfrak{B}(F)$ familia părților bine ordonate ale lui F și $\mathfrak{L}(a, F)$ familia mulțimilor $B \in \mathfrak{B}(F)$ avind pe $a \in F$ drept prim element și proprietatea că succesorul oricărui segment inițial $S \subseteq B$ este $f(S)$, cu $f: \mathfrak{B}(F) \rightarrow F$ o aplicație dată. Din existența unui ultim element în $\mathfrak{L}(a, f)$ ordonată prin incluziune § 2 se deduce o demonstrație directă a unei teoreme a lui Bourbaki implicind cunoscuta teoremă a lui Zorn, pentru care în §3 se dau câteva aplicații.

1. Definiții și punerea problemei

O problemă care apare în mod natural în diverse domenii ale algebrei, topologiei și analizei funcționale este următoarea: Se dă o mulțime X și o familie $\mathfrak{F}$ de părți ale sale, $\mathfrak{F} \subset (X)$; se cere să se demonstreze, pentru fiecare $Y \in \mathfrak{F}$, existența unei mulțimi $\tilde{Y}$, *maximale printre mulțimile din $\mathfrak{F}$ care includ pe Y* , cu alte cuvinte o mulțime $\tilde{Y}$ cu proprietățile $Y \subseteq \tilde{Y}$ și $Y' \in \mathfrak{F}, Y \subseteq Y' \Rightarrow Y' = \tilde{Y}$. De exemplu, X poate fi un spațiu vectorial (finit sau infinit dimensional) și $\mathfrak{F}$ mulțimea sistemelor de vectori liniar independenți din X ; X un inel și $\mathfrak{F}$ mulțimea idealelor proprii din X ; X un spațiu topologic și $\mathfrak{F}$ mulțimea părților conexe ale lui X , — iar teoremele care se obțin afirmă că orice sistem de vectori liniar independenți poate fi completat pînă la o bază, că orice ideal al unui inel este conținut într-un ideal maximal, respectiv că orice parte conexă a unui spațiu topologic este conținută într-o componentă conexă a spațiului. Demonstrația acestor afirmații și a altora de același tip folosește „structura de ordine” a familiei considerate, mai precis faptul că (așa cum se constată cu ușurință în fiecare din exemplele de mai sus) familia $\mathfrak{F}$ este închisă față de operația de reuniune aplicată unei subfamilii, total ordonate prin incluziune, de mulțimi din $\mathfrak{F}$ (i. e. o subfamilie $\mathfrak{F}' \subseteq \mathfrak{F}$ cu proprietatea că oricare ar fi $X, Y \in \mathfrak{F}, X \subseteq Y$ sau $Y \subseteq X$); concluzia rezultă atunci aplicind familiei $\mathfrak{F}$ rezultatul următor:

Teorema 1.1 O condiție suficientă pentru existența unui element maximal într-o familie $\mathfrak{F}$ de părți ale unei mulțimi X este ca reuniunea oricărei subfamilii total ordonate $\mathfrak{F}'$ a lui $\mathfrak{F}$ să aparțină ea însăși lui $\mathfrak{F}$.

TEOREMELE LUI MORZ-HOTIBRAKI ȘI APLICĂȚIILE LOR

MIRCEA MOROZANU*

Fiind (X, τ) o mulțime parțial ordonată și (Y, σ) familia parțial ordonată ale lui X , se definește familia mulțimilor $B \subseteq (Y, \sigma)$ având pe $x \in X$ drept prim element, B proprietate de succesor ordonat segment inițial și B este (Y, σ) cu $(x, y) \in \sigma \Rightarrow x \in B$ și $y \in B$. Dacă (X, τ) este un element în (Y, σ) și $(x, y) \in \sigma \Rightarrow x \in B$ și $y \in B$ se deduce o demonstrație directă a unei teoreme a lui Morz-Hotibraki aplicând o construcție pentru a lui X care pentru care în (Y, σ) este aplicabil.

1. Introducere și enunțul problemei

O problemă care apare în mod natural în diverse domenii ale algebrei, topologiei și analizei funcționale este următoarea: Se dă o mulțime X și o familie $\mathcal{B}$ de părți ale sale, $\mathcal{B} \subseteq (Y, \sigma)$; se cere să se demonstreze, pentru fiecare $Y \in \mathcal{B}$, existența unei mulțimi $\tilde{Y}$, maximă privitor la mulțime din $\mathcal{B}$ care include pe Y , cu alte cuvinte o mulțime $\tilde{Y}$ cu proprietățile $Y \subseteq \tilde{Y}$ și $Y' \subseteq \mathcal{B}, Y' \neq Y \Rightarrow Y' \subseteq \tilde{Y}$. De exemplu, X poate fi un spațiu vectorial (finit sau infinit dimensional) și $\mathcal{B}$ mulțimea sistemelor de vectori liniar independenți din X ; Y un ideal și $\mathcal{B}$ mulțimea idealilor proprii din X ; Y un spațiu topologic și $\mathcal{B}$ mulțimea părților conexe ale lui Y ; — iar teoremele care se obțin atunci cu orice sistem de vectori liniar independenți poate fi completat până la o bază, cu orice ideal al unui inel este conținut într-un ideal maximal, respectiv că orice parte conexă a unui spațiu topologic este conținută într-o componentă conexă a spațiului. Demonstrația acestor afirmații și a altora de același tip folosește „structura de ordin” a familiei considerate, mai precis faptul că (asa cum se constată cu ușurință în fiecare din exemplele de mai sus) familia $\mathcal{B}$ este închisă față de operația de reuniune aplicată unei subfamilii, total ordonate prin incluziune, de mulțimi din $\mathcal{B}$ (i.e. o subfamilie $\mathcal{B}' \subseteq \mathcal{B}$ cu proprietatea că oricare ar fi $Y, Y' \in \mathcal{B}'$, $Y \subseteq Y'$ sau $Y' \subseteq Y$); concluzia rezultă atunci aplicând familiei $\mathcal{B}$ rezultatul următor:

Teorema 1.1. O condiție necesară pentru existența unui element maximal într-o familie $\mathcal{B}$ de părți ale unei mulțimi X este ca reuniunea oricărei subfamilii total ordonate $\mathcal{B}'$ a lui $\mathcal{B}$ să aparțină ca înălț al lui $\mathcal{B}$.

$$L_2 = \begin{cases} L_1 & \text{denn } x = 1 \\ L_1 & \text{denn } x \neq 1 \end{cases}$$

deci a fiind, după corolarul 2.3, un element al lui $\mathbb{Z}$ (a. f.) textul de la
are aceeași proprietate, și în particular (3) aparține lui $\mathbb{Z}$ care este ren-
ginează familiei $\mathbb{Z}$ (a. f.). Am obținut astfel o contradicție cu (6) și teorema
este demonstrată. $\square$

Observație 2.4. Aplecând teorema lui Bourbaki submulțimii formate din majoranții unui element $a \in E$ (sau direct din definiția de mai sus) se vede că orice element $a \in E$ admite un majorant care este un element maximal în E .

3.5. Theorem

com nota $D(f)$ domeniul de definiție al lui f .
definiție pe câte o parte D a lui A și luând valori în B ; pentru $f \in \mathcal{K}A$, B

Propoziția 3.1. Fie $\mathfrak{B} \subseteq \mathfrak{K}(A, B)$ o subfamilie cu proprietățile :

11 Dec, 1961

deci $f(S) \in A \cap B$ și $A_{f(S)} = B_{f(S)}$. Ultimele relații ne dau însă

$$f(S) \in S = A_{f(S)},$$

de unde contradicția $f(S) < f(S)$. În acest fel $S = B$, deci B este un segment inițial în A .

Corolarul 2.3. Notînd cu L reuniunea tuturor mulțimilor din $\mathfrak{L}(a, f)$, avem $L \in \mathfrak{L}(a, f)$.

Demonstrație: Din lema precedentă rezultă că $\mathfrak{L}(a, f)$ este o parte total ordonată a lui $(\mathfrak{B}(F), \leq)$, deci (lema 1.3) L este o parte bine ordonată a lui F . Tot din lema (2.2) se deduce imediat că orice segment inițial în L coincide cu un segment inițial într-un anumit $B \in \mathfrak{L}(a, f)$, deci condiția (3) este îndeplinită de elementele lui L diferite de a , i.e. L este un f -lanț.

Putem arăta acum că ipoteza inexistenței elementelor maxime în F conduce la o contradicție: acceptînd această ipoteză și înlocuind eventual pe $f(B)$ printr-un majorant strict al său, putem presupune că f satisface condiția

$$f(B) \notin B, \quad \forall B \in \mathfrak{B}(F). \quad (6)$$

Pe de altă parte, notînd $L' = L \sqcup \{f(L)\}$ și ținînd seama că $f(L)$ este un majorant strict al lui L , obținem

$$L'_x = \begin{cases} L_x, & \text{dacă } x \neq f(L) \\ L, & \text{dacă } x = f(L), \end{cases}$$

deci, L fiind, după corolarul 2.3, un element al lui $\mathfrak{L}(a, f)$, rezultă că L' are aceeași proprietate, și în particular $f(L)$ aparține lui L care este reuniunea familiei $\mathfrak{L}(a, f)$. Am obținut astfel o contradicție cu (6) și teorema este demonstrată.

Observația 2.4. Aplicînd teorema lui Bourbaki submulțimii formate din majoranții unui element $a \in F$ (sau direct din demonstrația de mai sus) se vede că orice element $a \in F$ admite un majorant care este un element maximal în F .

3. Cîteva aplicații

Fie A și B două mulțimi iar $\mathfrak{K}(A, B)$ mulțimea tuturor aplicațiilor definite pe cîte o parte D a lui A și luînd valori în B ; pentru $f \in \mathfrak{K}(A, B)$ vom nota $D(f)$ domeniul de definiție al lui f .

Propoziția 3.1. Fie $\mathfrak{F} \subseteq \mathfrak{K}(A, B)$ o subfamilie cu proprietățile:

1° Dacă $\{D_i\}_{i \in I}$ este o mulțime de părți ale lui A , total ordonată prin incluziune, iar $f: \bigsqcup_{i \in I} D_i \rightarrow B$ este o aplicație pentru care

$$f|D_i \in \mathfrak{F}, \quad \forall i \in I,$$

atunci $f \in \mathfrak{F}$.

2° Dacă $f \in \mathfrak{F}$ și $x_0 \in A \setminus D(f)$, atunci f poate fi extinsă pînă la o aplicație $f' \in \mathfrak{F}$, cu $x_0 \in D(f')$.

În aceste condiții, orice aplicație $f \in \mathcal{F}$ poate fi extinsă pînă la o aplicație $f_1 \in \mathcal{F}$, cu $D(f_1) = A$.

Demonstrație. Relația „ $f \leq^{\text{def}} f$ este o restricție a lui g ” este evident o relație de ordine în $\mathcal{F}$, iar condiția 1° arată că $(\mathcal{F}, \leq)$ satisface ipoteza teoremei lui Bourbaki. Aplicînd observația 2.4, rezultă că orice aplicație $f \in \mathcal{F}$ poate fi extinsă pînă la o aplicație f_1 , maximală în raport cu $\leq$. Datorită condiției 2°, $D(f_1)$ trebuie atunci să coincidă cu A , deoarece ipoteza contrară ar contrazice maximalitatea lui f_1 .

Corolarul 3.2. (Teorema Hahn — Banach). Orice funcțională liniară și continuă definită pe un subspațiu liniar L al unui spațiu normat X se poate extinde pînă la o funcțională liniară și continuă f_1 definită pe întregul X și avînd norma egală cu norma lui f .

Demonstrație. Se aplică propoziția precedentă cu $A = X$, $B = R$ și $\mathcal{F}$ mulțimea funcționalelor liniare și continue definite pe subspații liniare din X . Deoarece reuniunea unei familii de subspații, total ordonate prin incluziune, este tot un subspațiu al lui X , condiția 1° este imediat de verificat, iar 2° este o consecință a faptului că pentru orice $x_0 \in X \setminus L$ și orice funcțională liniară și continuă $f: L \rightarrow R$, f poate fi prelungită pînă la o funcțională liniară și continuă definită pe $L + Rx_0$ avînd aceeași normă cu f (v. de exemplu [3]).

Corolarul 3.3. Dacă A și B sînt două mulțimi, atunci $\text{card } A \leq \text{card } B$ sau $\text{card } B \leq \text{card } A$.

Demonstrație. Dacă există o aplicație surjectivă $f: D \rightarrow B$ cu $D \subseteq A$, atunci alegînd pentru fiecare $y \in B$ cîte o preimagine a sa prin f , obținem o aplicație injectivă $g: B \rightarrow A$ și astfel $\text{card } B \leq \text{card } A$.

Ne putem deci plasa în ipoteza cînd asemenea aplicații nu există, și fie $\mathcal{F}$ familia aplicațiilor injective din $\mathcal{K}(A, B)$. Dacă $f: D \rightarrow B$ și $x_0 \in A \setminus D$, cum $f(D) \neq B$, putem alege un $y_0 \in B \setminus f(D)$ și atunci aplicația $f': D \sqcup \{x_0\} \rightarrow B$,

$$f'(x) = \begin{cases} f(x), & \text{dacă } x \neq x_0, \\ y_0, & \text{dacă } x = x_0 \end{cases}$$

este evident o aplicație injectivă care extinde pe f , deci condiția 2° este satisfăcută, iar 1° fiind și în acest caz ușor de verificat, rezultă că există aplicații injective de la A la B , i.e. $\text{card } A \leq \text{card } B$.

* * *

O funcție $f: R \rightarrow R$ se numește *aditivă* dacă satisface condiția $f(x + y) = f(x) + f(y)$; folosind noțiunea de bază a unui spațiu vectorial infinit dimensional, se poate arăta existența funcțiilor aditive necontinue, mai precis a unei funcții aditive f , cu $f(1) = a$, $f(\alpha) = b$, $a, b \in R$, $\alpha \in R \setminus Q$ prescriși. (Orice funcție aditivă verifică relația $f(x) = xf(1)$ pentru $x \in Q$, de unde, Q fiind dens în R , rezultă că o funcție aditivă *continuă* nu poate satisface relațiile de mai sus decît dacă $b = a\alpha$.) Pentru a obține funcția aditivă f cu aceste proprietăți e suficient să prelungim pînă la o bază (§1) $\{e_i\}_{i \in I}$ a lui R privit ca spațiu vectorial peste Q , sistemul de

În aceste condiții, orice aplicație $f \in \mathcal{F}$ poate fi extinsă până la o aplicație $f \in \mathcal{F}$, cu $D(f) = A$.

Propoziția 3.2. (Teorema lui van-Der-Waard). Fie $f: A \rightarrow B$ o restricție a lui $f: A \rightarrow B$, care este o restricție de ordine în $\mathcal{F}$, iar condiția 1' este satisfăcută. Atunci, orice aplicație $f \in \mathcal{F}$ poate fi extinsă până la o aplicație $f \in \mathcal{F}$, maximă în raport cu f . Dacă condiția 2' este satisfăcută, atunci se poate afirma că, deosebit de interesant, orice aplicație $f \in \mathcal{F}$ poate fi extinsă până la o aplicație $f \in \mathcal{F}$, maximă în raport cu f .

Corolarul 3.3. (Teorema lui van-Der-Waard). Fie $f: A \rightarrow B$ o restricție de ordine în $\mathcal{F}$, iar condiția 1' este satisfăcută. Atunci, orice aplicație $f \in \mathcal{F}$ poate fi extinsă până la o funcțională liniară și continuă definită pe un subspațiu liniar L al unui spațiu normat X , astfel încât L să aibă normă egală cu normă în A .

Propoziția 3.4. Se aplică propoziția precedentă cu $A = T$, $B = W$ și f este o funcțională liniară și continuă definită pe subspațiul liniar L din T . Dacăse renunșă unei familii de subspații, total ordonate, prin înlocuirea, este tot un subspațiu al lui T , condiția 1' este înlocuită de condiția 2', care este o consecință a faptului că pentru orice $x \in T/L$ și orice funcțională liniară și continuă $f: L \rightarrow W$, f poate fi prelungită până la o funcțională liniară și continuă definită pe $L + W$, având aceeași normă ca $f|_L$ (de exemplu [3]).

Corolarul 3.5. Dacă A și B sunt două mulțimi, atunci card $A \leq$ card B sau card $B \leq$ card A .

Propoziția 3.6. Dacă există o aplicație surjectivă $f: D \rightarrow B$ cu $D \subseteq A$, atunci alegând pentru fiecare $w \in B$ o preimagine a sa prin f , obținem o aplicație injectivă $g: B \rightarrow A$ și astfel card $B \leq$ card A .

Se pot pune deci probleme în ipoteza când asemenea aplicații nu există, și în familia aplicațiilor injective din $\mathcal{F}(A, B)$. Dacă $f: D \rightarrow B$ și $w_0 \in B \setminus D$, cum $f(1) \neq w_0$, putem alege un $w_0 \in B \setminus f(D)$ și atunci aplicația $f: D \cup \{w_0\} \rightarrow B$,

$$f(x) = \begin{cases} f(x) & \text{dacă } x \in D \\ w_0 & \text{dacă } x = w_0 \end{cases}$$

este evident o aplicație injectivă care extinde pe f deci condiția 2' este satisfăcută, iar 1' fiind și în acest caz ușor de verificat, rezultă că există aplicații injective de la A la B , i.e. card $A \leq$ card B .

* * *

O funcție $f: A \rightarrow B$ se numește aditivă dacă satisface condiția $f(x+y) = f(x) + f(y)$; folosind noțiunea de bază a unui spațiu vectorial infinite-dimensional, se poate arăta existența funcțiilor aditive necomutative, mai precis a unei funcții aditive f cu $f(1) = a$, $f(x) = b$, $a, b \in W/Q$ pentru orice $x \in W/Q$. (Oricum funcția aditivă verifică relația $f(x) = x \cdot f(1)$ pentru $x \in Q$, de unde, Q fiind dens în W , rezultă că o funcție aditivă continuă nu poate satisface relațiile de mai sus decât dacă $b = ax$). Pentru a obține funcții aditive f cu aceste proprietăți e suficient să prelungim până la o bază $\{e_i\}_{i \in I}$ a lui W privit ca spațiu vectorial peste Q , sistemul de

Caracteristic acestei tranziții este ireversibilitatea ei:

Cînd cîmpul electric își micșorează intensitatea, mezofaza nematică nu dispare imediat, ci numai pentru o valoare critică $E_c \downarrow < E_c \uparrow$ care, după Greubel [3], este dată de:

$$E_c \downarrow = \frac{\pi}{p} \sqrt{\frac{1}{\Delta\epsilon} \left[4 \frac{k_{22}^2}{k_{33}} - k_{33} \left(\frac{p}{d} \right)^2 \right]} \quad (2)$$

unde k_{33} este constanta de elasticitate, corespunzătoare procesului de îndoire, iar d grosimea probei. Conform (2), dacă:

$$p/d = 2 k_{22}/k_{33}$$

se obține $E_c \downarrow = 0$, adică există cazuri cînd mezofaza nematică se menține chiar dacă se înlătură total cîmpul electric. Această situație are loc, la o substanță dată, pentru anumite valori d ale grosimii stratului de lichid din dispozitivul examinat.

Existența celor două cîmpuri $E_c \uparrow$ și $E_c \downarrow$ explică fenomenul de histerezis al acestor două tipuri de materiale. Proprietatea își găsește aplicații în realizarea unor valve de lumină cu „memorie”, starea nematică, în condițiile în care $E_c \downarrow = 0$ putînd să persiste perioade de timp îndelungate.

În lucrare se prezintă, pentru mai multe temperaturi ciclurile de histerezis optic obținute pentru două mixturi binare realizate din clorură de colesteril (care prezintă la răcire mezofază colesterică în intervalul $90^\circ\text{C} - 47^\circ\text{C}$) și undecilenat de sitosteril (care prezintă la răcire mezofază smectică în intervalul $70^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$). Procentajele 50 : 50% și 55 : 45% au fost de așa manieră selectate încît tranziția colesteric-nematic să fie cît mai apropiată de temperatura camerei.

Unele aspecte deosebite care apar ca urmare a introducerii în aceste mixturi a unor adaosuri (roșu de metil) sînt de asemenea prezentate.

1. Metoda experimentală

1.1. *Realizarea dispozitivului.* Dispozitivele conținînd mixturi de clorură de colesteril-undecilenat de citosteril (50 : 50, 55 : 45%, procente în greutate) au fost obținute prin umplere la cald, prin capilaritate, a unor celule prevăzute cu electrozi transparenti și conductori din sticlă acoperită cu un strat subțire din SnO_2 . Grosimea celulei d a fost determinată de prezența unor distanțori izolanti din poliester cu grosimea 8 μm . Pentru a conferi cristalului lichid o aliniere homeotropă, electrozii au fost prelucrați înainte de asamblarea celulei cu acid cromosulfuric.

1.2. *Instalația experimentală.* Cîmpul electric $E_c \downarrow$ care induce tranziția colesteric-nematic s-a determinat la diferite temperaturi folosind montajul experimental din Fig. 1.

Dispozitivul cu cristal lichid (DCL) este introdus într-o incintă termostatăă (T), care se găsește pe masa microscopului universal IOR—MC—1 și examinat în lumină polarizată (P-polarizor, A-analizor). Sursa de lumină S a microscopului produce un flux luminos constant, datorită

stabilizatorului de tensiune (ST) cu care este alimentată. Cîmpul electric pe dispozitiv se aplică cu ajutorul unei surse de curent continuu (GCC) iar variațiile fluxului luminos, apărute ca urmare a aplicării unui cîmp electric pe dispozitiv sînt detectate cu o fotodiodă (FD) și măsurate cu un amplificator diferențial (AD). Acesta poate fi reglat pentru a indica la ieșire o tensiune zero pentru un flux luminos ales convențional ca referință. Dacă se alege întinericul ca fond de referință apare posibilitatea estimării unor date de transmisie absolută.

Procedeul experimental constă în măsurarea intensităților transmise prin dispozitivul așezat între polarizi încrucișați, în funcție de tensiunea aplicată. Cîmpul critic $E_c \uparrow$ este cîmpul care induce nematizarea completă (cîmpul vizual devine opac). Micșorînd tensiunea, intensitatea luminii transmise prin cei doi polarizi, pentru o tensiune aplicată, este mai mică decît în cazul precedent. Acest lucru se datorește fenomenului de histerezis optic, valoarea $E_c \downarrow$ corespunzînd punctului în care se produce o variație sensibilă a pantei din graficul intensității luminoase funcție de tensiunea aplicată.

Valorii $E_c \downarrow$ îi corespunde o creștere puternică a birefrinței cristalinului.

2. Rezultate experimentale și discuții

Conform diagramei de fază, mixturile 50 : 50% și 55 : 45% formează într-un interval de temperatură destul de apropiat de temperatura camerei, mezofaze colectorice cu pas mare, susceptibile de a suferi tranziția colectoric-nematic.

Ciclurile de histerezis obținute la diferite temperaturi pe mixtura 50 : 50% sînt prezentate în Fig. 2. Ele sînt obținute prin creșterea gradată a tensiunii electrice din 5 în 5 volți, din 10 în 10 secunde, pînă ce se obține tranziția colectoric-nematic; apoi urmează descreșterea valorilor cîmpului la intervale de timp regulate. Săgețile de pe figuri indică condițiile în care s-au trasat curbele (cîmp crescător sau descrescător).

Conform Fig. 1 c, la temperatura de 35°C (apropiată de temperatura de nematizare $T_N = 34^\circ\text{C}$), tranziția colectoric-nematic se obține cu cea mai mică valoare $E_c \uparrow$ $E_c \downarrow = 0$.

La temperaturile 29°C și 40°C aproape egal distanțate în raport cu T_N , alura ciclurilor de histerezis este foarte asemănătoare, iar E_c are valori mai mari. Maximul înregistrat în intensitatea luminoasă (măsurată în unități relative), corespunde unei tensiuni aplicate de aproximativ 15 V

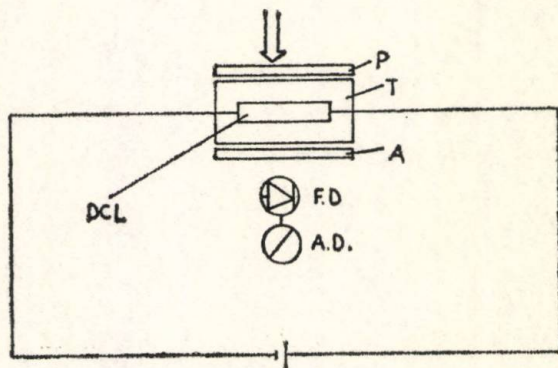


Fig. 1

stabilizatorului de tensiune (ST) cu care este alimentat. Grupul electric pe el pozitiv se aplică în ajutorul unui surse de curent continuu (CC) iar variabile în funcție de timp, aparținând la aplicarea unui cimp electric pe dispozitivul de testare cu o fotocelă (FD) și înregistrare cu un amplif. cator historigraf (AH). Acesta poate fi reglat pentru a indica la ieșire o tensiune zero pentru un flux luminos ales convențional cu referință. Dacă se alege înregistrarea cu fond de referință, apare posibilitatea estimării unor date de transmitanță absolută.

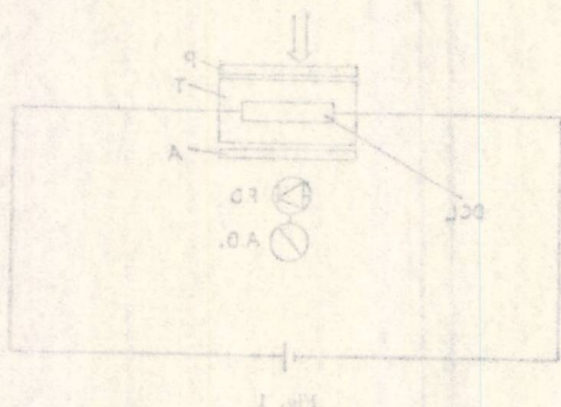


Fig. 1

ceastă tensiune este mai mică decât în cazul pre-aplicării. Acest lucru se datorează fenomenului de hysterezis optic, valoarea E_1 corespunzând punctului în care se produce o variație semnificativă a pantei din graficul intensității luminose în funcție de tensiunea aplicată.

2. Rezultate experimentale și discuții

Conform diagramelor de fază, mixturile 50 : 50% și 55 : 45% formează într-un interval de temperatură destul de apropiat de temperatura camerei, mezofaze colaterice cu pas mare, susceptibile de a suferi tranziția colaterală nematică.

Rezultatele de hysterezis obținute la diferite temperaturi pe mixturile 50 : 50% sunt prezentate în Fig. 2. Ele sunt obținute prin creșterea graduală a tensiunii electrice din 5 în 5 volți, din 10 în 10 secunde, până ce se obține tranziția colaterală nematică; apoi nimeni deosebită valoarea cimpului la intervale de timp regulate. Săgețile de pe figură indică condițiile în care s-au trasat curbele (cimp crescător sau descrescător).

Conform Fig. 1, la temperatura de 35°C (apropiată de temperatura de nematizare $T_N = 34^\circ\text{C}$) tranziția colaterală nematică se obține cu o tensiune mică, valoarea $E_1 \uparrow, E_1 \downarrow = 0$.

La temperaturile 30°C și 40°C aproape egal distanțate în raport cu T_N , alina echilibrului de hysterezis este foarte semnificativă, iar E_1 are valori mai mari. Maximal înregistrat în intensitatea luminosă (marcată în unități relative), corespunde unei tensiuni aplicate de aproximativ 15 V

într-un cristal lichid moleculele „oaspete” ale substanței pleocroice sînt orientate cooperativ cu moleculele „gazdă”, efectul maxim fiind obținut cînd colorantul este în proporție de 1%.

Prelucrînd în mod convenabil electrozii celulei astfel încît să se obțină o textură planară, moleculele substanței pleocroice se vor dispune,

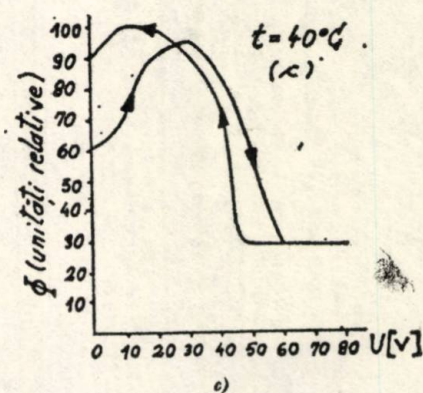
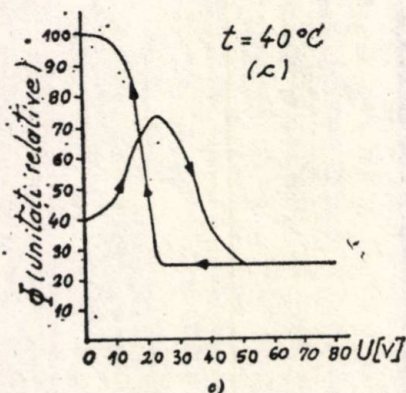
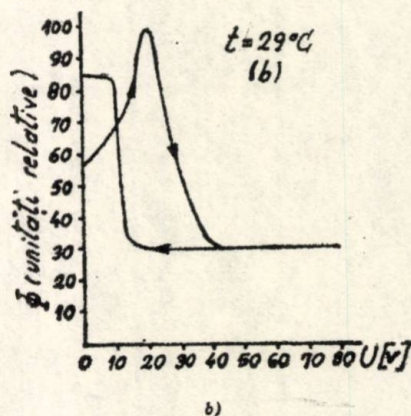
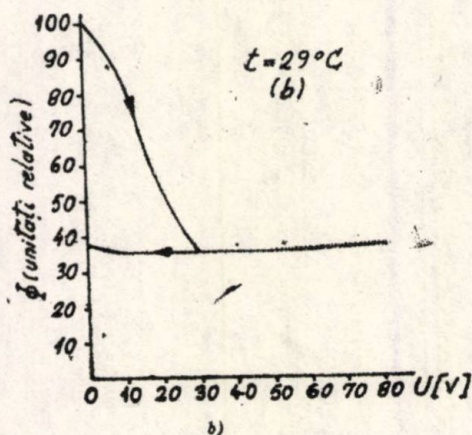
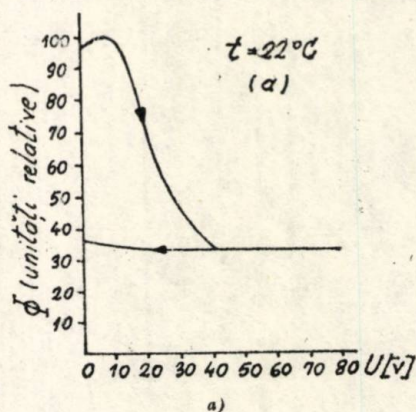
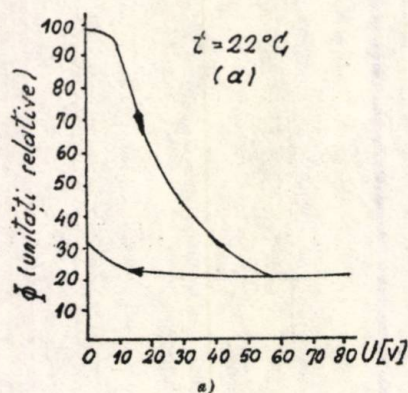


Fig. 4

Fig. 5

odată cu moleculele gazdă, paralel cu electrozii, adică paralel cu vectorul câmp electric al luminii incidente liniar polarizate. În această stare absorbția selectivă este maximă, iar dispozitivul apare colorat.

Aplicînd un câmp electric static sau alternativ, pentru o tensiune critică, este indusă tranziția colesteric-nematic homeotrop, moleculele colorantului se orientează perpendicular pe vectorul câmp electric al fasciculului incident, iar absorbția selectivă este minimă (practic nulă).

Conform fig. 4, la mixtura 49,5 : 49,5 : 1% clorură de colesteril, undecilenat de sitosteril, roșu de metil, la 29°C se obține un ciclu cu $E_c \downarrow \downarrow 0$, fapt justificat de coborîrea temperaturii de tranziție T_N la 25°C. Efecte de memorie importante sînt semnalate și la temperaturi mai joase.

La mixtura 54,5 : 44,5 : 1%, $T_N = 19^\circ\text{C}$ și valva de lumină poate fi utilizată la temperaturi mult mai scăzute (Fig. 5).

În vederea comparării aspectelor de histereză cu cele obținute la substanțe fără colorant, s-au reprezentat, pentru aceleași valori ale temperaturilor, ciclurile obținute.

În concluzie, putem afirma că mixturile folosite pot fi folosite pentru realizarea unor valve de lumină cu memorie (cu sau fără efecte de culoare) într-un interval de temperatură apropiat de temperatura camerei și cu tensiuni de comutare relativ mici.

BIBLIOGRAFIE

1. P. S. de Gennes, Solid State Comm. 6, 163 (1968).
2. R. B. Meier Appl. Phys. Letters, 12, 281 (1968).
3. W. Greubel, Appl. Phys. Letters, 25, 5 (1974).
4. G. Heilmeyer, J. Goldmacher, Appl. Phys. Letters, 13, 132 (1968).

On Some Hysteresis Phenomena in Mixtures of Liquid Crystals

The optical hysteresis effect appearing at the cholesteric-nematic transition in mixtures of cholesteryl chloride-sitosteryl undecilenate (55 : 45 %, 50 : 50 %, by weight) is followed under electric fields at different temperatures. Changes in hysteresis cycles are discussed when impurities such as methyl red are added.

obținut cu moleculele gazei în parietul cu electrozii, adică parietul cu vectorul câmp electric al luminii incidente întrerupte. În acest caz se observă efectul de histerezis care maximizează în direcția câmpului electric.

Aplicând un câmp electric static sau alternant, pentru o tensiune critică, este posibilă trecerea de la starea nemiscibilă la starea miscibilă. Colutorul se orientează perpendicular pe vectorul câmp electric și fasciculul incident, iar absorbția selectivă este minimă (punctul născut).

Conținutul în apă în amestecul 40:60 este de 40:60 și 1% electrolit de colutor. În amestecul de cristale, care de fapt, în 30% se obține din amestecul 40:60.

În cazul fasciculului de colutor, temperatura de tranziție T_c la 30°C. Efectul de histerezis este minim și la temperaturi mai joase.

În amestecul 40:60, $T_c = 10^\circ\text{C}$ și valoarea de fundare este de 10°C.

În amestecul la temperatură mult mai scăzută (10°C), în vederea comparării aspectelor de histerezis cu cele obținute la amestecul 40:60, s-au realizat și pentru amestecul 40:60 la temperaturi diferite.

În concluzie, gazele din amestecul 40:60 pot fi folosite pentru realizarea unor valve de lumină cu histerezis (sau sau fără efect de histerezis) în intervalul de temperatură apropiat de temperatura camerei și cu tensiuni de comutare relativ mici.

BIBLIOGRAFIE

1. J. S. de Gennes, *Solid State Comm.*, 6, 163 (1968).
2. H. B. Gobrecht, *Appl. Phys. Letters*, 11, 281 (1967).
3. W. Gobrecht, *Appl. Phys. Letters*, 10, 3 (1967).
4. W. Gobrecht, *Appl. Phys. Letters*, 11, 122 (1968).

On Some Hysteresis Phenomena in Mixtures of Liquid Crystals

The optical hysteresis effect appearing at the cholesteric-nematic transition in mixtures of cholesteric and nematic liquid crystals (40:60, 50:50, 60:40) is followed under electric fields at different temperatures. Changes in hysteresis cycles are discussed when impurities such as methyl red are added.

- 6 $R(E_e)$ — mean displacement of electrons with energy E_e
 — angle between incident gamma ray and the Compton electron
 — differential cross section for Compton effect

To evaluate the current density given by (1) we must express first the different parts of integrand.

a) Differential cross section for Compton effect
 We use the expression given by Klein and Nishina [2]:

$$R(E_e, \theta) = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{2E_e^2 \cos^2 \theta}{(1 + 2E_e + E_e^2 \sin^2 \theta)(1 + E_e + 2E_e \sin^2 \theta)} \right] \times \frac{d\sigma_c(E_e, \theta)}{d\Omega} \quad (2)$$

where $E_e = \frac{E_\gamma (M_0 V)}{0.511}$

b) Mean displacement of electrons
 Mean displacement of electrons with energy E_e is:

$$\bar{R}(E_e) = \frac{R(E_e)}{\rho}$$

where: $R(E_e)$ — practical range (cm)
 ρ — density of material
 γ — constant, calculated from the absorption curve of monoenergetic electrons

For $\bar{R}(E_e)$ we used the graphic formula given by Katz and Fendley [3]:

$$\bar{R}_e [\text{g/cm}^2] = 0.530 \cdot E_e (\text{MeV}) - 0.106 \quad (3)$$

This formula is used, because Compton electrons produced by gamma from a Co^{60} source have $E_{\gamma} = 0.58 \text{ MeV}$ and $E_{e, \text{max}} = 1.1 \text{ MeV}$. For 1 MeV monoenergetic electrons $\gamma = 0.67$.
 The equation (1) can be written:

$$J(\vec{r}) = e N \int_{E_e}^{\infty} 2 \bar{R}(E_e) V(E_e) dE_e \quad (4)$$

$\frac{d\sigma_{co}(E_\gamma, E_\beta, \theta)}{d\Omega_\beta}$	— differential cross section for Compton effect
$\bar{R}(E_\beta)$	— mean displacement of electrons with energy E_β
θ	— angle between incident gamma ray and the Compton electron

To evaluate the current density given by (1) we must express first, the different parts of integrand.

a) *Differential cross section for Compton effect*

We use the expression given by Klein and Nishina [2]:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{co}(E_\gamma, \theta)}{d\Omega} = & 4r_0^2 \frac{(1 + E_\gamma)^2 \cos^2 \theta}{(1 + 2E_\gamma + E_\gamma^2 \sin^2 \theta)^2} \times \\ & \times \left[1 + \frac{2E_\gamma^2 \cos^4 \theta}{(1 + 2E_\gamma + E_\gamma^2 \sin^2 \theta)(1 + E_\gamma(E_\gamma + 2)\sin^2 \theta)} - \right. \\ & \left. - \frac{2(1 + E_\gamma)^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta}{[1 + E_\gamma(E_\gamma + 2)\sin^2 \theta]} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

where $E_\gamma = \frac{k\nu \text{ (MeV)}}{0.511}$

b) *Mean displacement of electrons*

Mean displacement of electrons with energy E_β is:

$$\bar{R}(E_\beta) = \eta \frac{R_p(E_\beta)}{\rho}$$

where: $R_p(E_\beta)$ — practical range (g/cm²)
 ρ — density of material
 η — constant, calculated from the absorption curve of monoenergetic electrons

For $R_p(E_\beta)$ we used the empiric formula given by Katz and Penfold [3]:

$$R_p \text{ [g/cm}^2\text{]} = 0.530 \cdot E_\beta \text{ (MeV)} - 0.106 \quad (3)$$

This formula is used, because Compton electrons produced by gammas from a Co⁶⁰ source have $\bar{E}_\beta = 0.586 \text{ MeV}$ and $E_{\beta \text{ max}} = 1 \text{ MeV}$. For 1 MeV monoenergetic electrons $\eta = 0.67$.

The equation (1) can be written:

$$J(\vec{r}) = e N \int_{E_\gamma} S(\vec{r}, E_\gamma) P_c(E_\gamma) dE_\gamma \quad (4)$$

with

$$P_e(E_\gamma) = \iint \frac{d\sigma_{co}(E_\gamma, \theta)}{d\Omega_\beta} \bar{R}(E_\beta) \cos \theta d\Omega_\beta dE_\beta \quad (5)$$

Using (2), (3) and (4), (5) became :

$$P_e(E_\gamma) = \frac{0.67 \pi}{\rho} \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \left[0.53 m c^2 \sum_{i=1}^n A_i(E_{\gamma_i}) - 0.106 \sum_{i=1}^n B_i(E_{\gamma_i}) \right] \quad (6)$$

where n is the number of energies emitted by gamma source, $A_i(E_{\gamma_i})$ and $B_i(E_{\gamma_i})$ have the expressions given below [4] :

$$\begin{aligned} A_i(E_{\gamma_i}) &= \frac{(E_{\gamma_i} + 1)^2}{E_{\gamma_i}^4} \times \\ &\times \left\{ \frac{-20 E_{\gamma_i}^6 + 46 E_{\gamma_i}^5 + 104 E_{\gamma_i}^4 - 163 E_{\gamma_i}^3 - 273 E_{\gamma_i}^2 - 123 E_{\gamma_i} - 18}{3(2 E_{\gamma_i} + 1)^3 (E_{\gamma_i} + 2)} + \right. \\ &+ \frac{-2 E_{\gamma_i}^4 + 6 E_{\gamma_i}^3 + 5 E_{\gamma_i}^2 + 7 E_{\gamma_i} + 3}{2 E_{\gamma_i} (E_{\gamma_i} + 1)} \ln(2 E_{\gamma_i} + 1) + \\ &\left. + \frac{2 E_{\gamma_i} (E_{\gamma_i}^3 - 7 E_{\gamma_i} - 7)}{(E_{\gamma_i} + 1)(E_{\gamma_i} + 2)^2} \times \sqrt{E_{\gamma_i} (E_{\gamma_i} + 2)} \cosh^{-1}(E_{\gamma_i} + 1) \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_i(E_{\gamma_i}) &= \frac{(E_{\gamma_i} + 1)^2}{E_{\gamma_i}^4} \left\{ \frac{2 E_{\gamma_i}^4 + 28 E_{\gamma_i}^3 + 51 E_{\gamma_i}^2 + 26 E_{\gamma_i} + 4}{(2 E_{\gamma_i} + 1)^2 (E_{\gamma_i} + 2)} + \right. \\ &+ \frac{-2 E_{\gamma_i}^3 + 2 E_{\gamma_i}^2 - 3 E_{\gamma_i} - 2}{2 E_{\gamma_i} (E_{\gamma_i} + 1)} \ln(2 E_{\gamma_i} + 1) + \\ &\left. + \frac{2(E_{\gamma_i}^2 - E_{\gamma_i} - 5)}{(E_{\gamma_i} + 2)^2} \sqrt{E_{\gamma_i} (E_{\gamma_i} + 2)} \times \cosh^{-1}(E_{\gamma_i} + 1) \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

c) $S(\bar{r}, E_\gamma)$ for different gamma source configurations

We consider the irradiation with a Co^{60} source.

In this case :

$$E_{\gamma_1} = 1.11 \text{ MeV} / 0.511 \text{ MeV} = 2.289$$

$$E_{\gamma_2} = 1.33 \text{ MeV} / 0.511 \text{ MeV} = 2.603$$

with

$$P_0(E_0) = \left[\frac{4\pi\alpha(E_0)}{4\Omega_0} \right] \frac{1}{E_0} \cos \theta \sin \theta dE_0 \quad (5)$$

Using (2), (3) and (4), (5) becomes:

$$P_0(E_0) = \frac{0.67\pi}{E_0} \left(\frac{E_0}{m_0 c^2} \right)^2 \left[0.53 m_0 c^2 \sum_{i=1}^n A_i(E_{Yi}) - 0.106 \sum_{i=1}^n A_i(E_{Yi}) \right] \quad (6)$$

where n is the number of energies emitted by gamma source, $A_i(E_{Yi})$ and $P_0(E_0)$ have the expressions given below [4]:

$$A_i(E_{Yi}) = \frac{(E_{Yi} + 1)^2}{E_{Yi}^2} \times \left\{ \frac{20 E_{Yi}^6 + 48 E_{Yi}^5 + 104 E_{Yi}^4 + 163 E_{Yi}^3 + 273 E_{Yi}^2 + 193 E_{Yi} - 12}{3 (2 E_{Yi} + 1) (E_{Yi} + 2)} + \frac{-2 E_{Yi}^4 - 6 E_{Yi}^3 + 2 E_{Yi}^2 + 7 E_{Yi} + 3}{2 E_{Yi} (E_{Yi} + 1)} \ln (2 E_{Yi} + 1) + \frac{2 E_{Yi} (E_{Yi}^2 - 7 E_{Yi} - 2)}{(E_{Yi} + 1) (E_{Yi} + 2)^2} \times [E_{Yi} (E_{Yi} + 2) \cosh^{-1} (E_{Yi} + 1)] \right\} \quad (7)$$

$$B(E_{Yi}) = \frac{(E_{Yi} + 1)^2 \{ 2 E_{Yi}^4 + 28 E_{Yi}^3 + 34 E_{Yi}^2 + 26 E_{Yi} + 4 \}}{(2 E_{Yi} + 1)^2 (E_{Yi} + 2)} + \frac{-2 E_{Yi}^4 + 2 E_{Yi}^3 - 2 E_{Yi}^2 - 2 E_{Yi} - 2}{2 E_{Yi} (E_{Yi} + 1)} \ln (2 E_{Yi} + 1) + \frac{2 (E_{Yi}^2 - E_{Yi} - 2)}{(E_{Yi} + 2)^2} [E_{Yi} (E_{Yi} + 2) \times \cosh^{-1} (E_{Yi} + 1)] \quad (8)$$

(7) & (8), for different gamma source configurations

We consider the radiation with a ^{60}Co source. In this case:

$$E_{Y1} = 1.11 \text{ MeV}, 0.511 \text{ MeV} = 2.250$$

$$E_{Y2} = 1.33 \text{ MeV}, 0.511 \text{ MeV} = 2.693$$

In this case the value of (6) is :

$$P_e(E_\gamma) = \frac{1}{\rho} \cdot 9.206 \cdot 10^{-26} \quad (14)$$

For current density calculation, substituting (9), (11) and (12) into (4) we have :

$$j = 1.162 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2 \quad \text{if } 0 \leq h \leq 2.5 \text{ cm} \quad (15)$$

$$j = (1.227 \cdot h + 8.552) \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2 \quad \text{if } 2.5 \leq h \leq 5 \text{ cm} \quad (16)$$

$$j = 1.468 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2 \quad \text{if } 5 \leq h \leq 10 \text{ cm} \quad (17)$$

$$j = (-0.979 \cdot h + 24.477) \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2 \quad \text{if } 10 \leq h \leq 25 \text{ cm} \quad (18)$$

For the calculation of (15)–(18) we neglect the attenuation of gamma radiation in polyethylene and use $\frac{N}{\rho} = 3.44 \cdot 10^{23}$ electrons/g [7]. The maximum current value, calculated for a polyethylene sheet of 100 cm² could be $I_{\max} = 0.147 \mu\text{A}$.

The experimental values of current, measured with an original device with high pressure rumanian polyethylene 21 G 13, have a distribution similar with that given by eqs. (15)–(18). That means, such a device could be used as a gamma detector.

Conclusions

If polyethylene is irradiated in a gamma field, an electric current of Compton electrons can be collected and measured, especially for gamma energies greather than 0.7 MeV. In this paper we have calculate the current density in polyethylene, taking into account the real source spatial distribution in the case of Co⁶⁰ source. The comparison of calculated va ues with the values measured previously, puts in evidence the possibility to make a selfpowered gamma detector.

REFERENCES

1. M. Oncescu, Fizica protecției contra radiațiilor, Ed. Academiei (1958).
2. W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, Oxford (1954).
3. L. Katz, A. S. Penfold, Rev. Mod. Phys., 24, 28 (1952).
4. H. Hirakawa, Y. Mizumachi, Jap. J. Appl. Phys., 5, 4, 305 (1966).
5. B. Gross, F. V. Murphy, Nucleonics, 3, 86 (1961).
6. J. Păun, S. Jipa, Radioch. Radioanal. Letters, 24 (4), 263 (1976).
7. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A 215, 187 (1952).

Evaluarea curentului electric produs de radiațiile gamma în polietilenă

Este calculată densitatea de curent a electronilor Compton în polietilenă iradiată cu radiații gama, folosind diferite distribuții spațiale ale sursei de Co⁶⁰.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE RODIULUI (I) ȘI RODIULUI (III) CU TRIBENZILARSINA

D. NEGOIU, ILEANA ȘERBAN*

Au fost studiate produșii de reacție dintre clorura de rodiu (III) și tribenzilarsina. În funcție de condițiile de lucru s-au putut separa diferite combinații complexe ale rodiului (I) și rodiului (III), de tipul: $[\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}$), $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$, $[\text{RhClL}_3]$, $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$, $[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$, $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{L}_4]$.

Combinațiile complexe obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, măsurători de conductibilitate electrică molară și spectre IR.

Interesul deosebit pe care îl prezintă combinațiile complexe ale metalelor din grupa a VIII-a cu fosfine și arsine terțiare, se datorește proprietăților catalitice pe care aceștia le prezintă în reacțiile de izomerizare, hidroformilare, hidrogenare etc. ale unor compuși organici (1—4).

Literatura de specialitate semnalează un număr relativ mare de combinații complexe ale rodiului cu alchil-, aril-fosfine și -arsine (4—9). Valarino (5) și Mague (10) au obținut combinații complexe plan patrate ale rodiului (I) de tipul $[\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) prin scindarea clorocarbonilului binuclear, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (11), cu liganzi neutri, L, ca: trifenilfosfina, dietilmetilfosfina, trifenilarsina, trietilarsina, dimetilfenilarsina, difenilpropilarsina.

Chatt (12) și Malatesta (13) au preparat același tip de compuși prin reducerea trihalogenotris(trifenilfosfin) rodiu (III), (RhX_3L_3) , ($\text{L} = \text{PET}_2\text{Ph}, \text{PET}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cu alcoolii primari în mediu bazic. Oxidul carbon coordonat la atomul metalic central provine din descompunerea alcoolului folosit.

Rezultate mai bune au fost obținute (8) prin reacția directă a oxidului de carbon cu clorura de rodiu (III) și ligand în 2-metoxi-etanol.

Bath și Vaska (14), folosind metoda reducerii cu hidrazină a halogenocarbonililor complecși ai rodiului (I) în prezența unui exces de ligand, au reușit să separe cantitativ, hidrurocarbonili de forma $[\text{MH}(\text{CO})\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{PPh}_3$).

Metoda folosită de Levison (15) permite separarea hidrurocarbonil complecși într-o singură treaptă de reacție, utilizând aldehida formică și boro-hidruura de sodiu.

Combinațiile complexe de tipul $[\text{RhXL}_3]$, $[\text{RhX}_3\text{L}_3]$, $[\text{RhX}_3(\text{CO})\text{L}_3]$, $[\text{Rh}_2\text{X}_6\text{L}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{fosfină sau arsină terțiară}$) s-au obținut direct din sistemul simplu al halogenurii de rodiu (III), ligand și alcool (7) în condiții diferite de reacție.

la schimbări de structură în complecșii carbonilici. Aceste moduri de vibrație pot fi de asemenea folosite pentru determinarea numărului de grupe CO legate la metalul central.

Există corelări între variația frecvenței vibrației de valență ν_{CO} și frecvența vibrației de deformare $\delta_{\text{M-CO}}$ în compușii de aceeași simetrie. Astfel, s-a găsit că prin trecerea de la combinațiile complexe carbonilice ale rodiului (I) la combinațiile complexe ale rodiului (III), frecvența vibrației de valență ν_{CO} se deplasează de la 1960 cm^{-1} la 2040 cm^{-1} , în timp ce frecvența vibrației de deformare $\delta_{\text{M-CO}}$ se deplasează în sens invers: în combinațiile complexe ale rodiului (I) această bandă apare între $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, pe cînd în combinațiile complexe ale rodiului (III) între $530\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Aceste deplasări se explică prin modificările relativ mari care se produc în ordinul de legătură Rh—C, ca urmare a schimbării stării de oxidare a metalului. În starea de oxidare joasă, legătura $d\pi\text{--}p\pi$ ar fi mult mai puternică decît în combinațiile complexe ale rodiului (III), ceea ce ar conduce la un ordin de legătură mai mare Rh—C și deci la o scădere a frecvenței vibrației de valență ν_{CO} .

Pe baza observațiilor de mai sus, banda din regiunea 590 cm^{-1} care apare în spectrul IR al combinațiilor de tipul $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$ este atribuită frecvenței de deformare $\delta_{\text{M-CO}}$ și poate fi considerată ca un argument în plus pentru starea de oxidare unu a metalului.

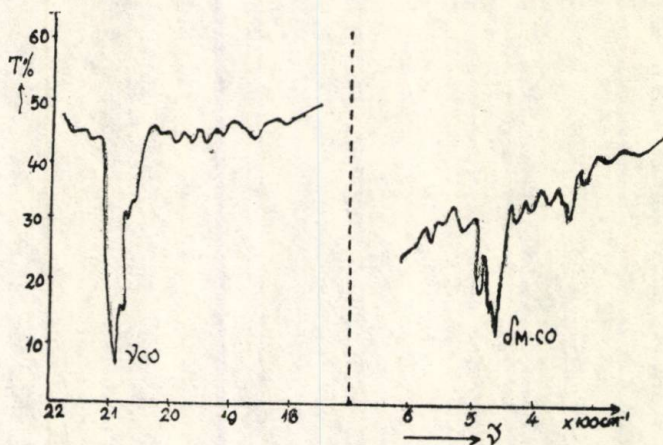


Fig. 1. — Frecvențele de vibrație ν_{CO} și $\delta_{\text{M-CO}}$ pentru $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$

Barbotînd oxid de carbon printr-un amestec de clorură de rodiu (III) și tribenzilarsină în raportul molar arsină : rodiu = 2 : 1 în alcool etilic, se separă după refluxarea amestecului timp de cîteva ore, compusul galben oranj $[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$. Analiza chimică elementară, măsurătorile de conductibilitate electrică molară, spectrele IR, precum și valorile momentului de dipol (17) pledează pentru formula chimică propusă. Compusul este neelectrolit în nitrometan, iar spectrul IR prezintă o bandă caracteristică la 2080 cm^{-1} , atribuită vibrației de valență ν_{CO} . Benzile

de la 450 cm^{-1} și 490 cm^{-1} confirmă observațiile lui Adams cu privire la corelările între frecvențele vibrației de valență ν_{CO} și frecvențele vibrației de deformare δ_{MCO} .

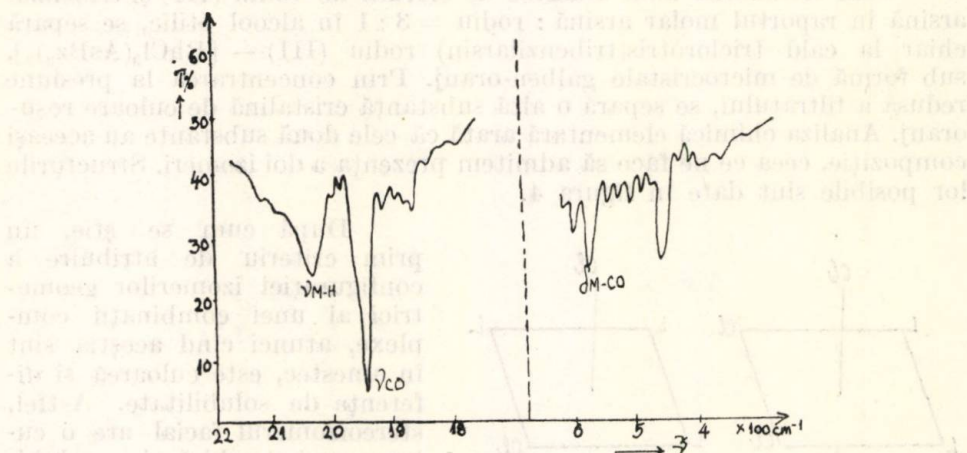


Fig. 2. — Frecvențele de vibrație ν_{CO} și $\delta_{\text{M-CO}}$ pentru $[\text{RhCl}_3(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$

Aplicînd metoda lui Vaska și Bath (14) s-a putut separa hidruro-carboniltris (tribenzilarsin) rodiu (I) $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_3]$ sub formă de microcristale de culoare alb-bej. Compusul prezintă o bandă de absorbție la 2035 cm^{-1} și alta la 1945 cm^{-1} atribuite vibrației de valență $\nu_{\text{Rh-H}}$ și respectiv vibrației de valență ν_{CO} .

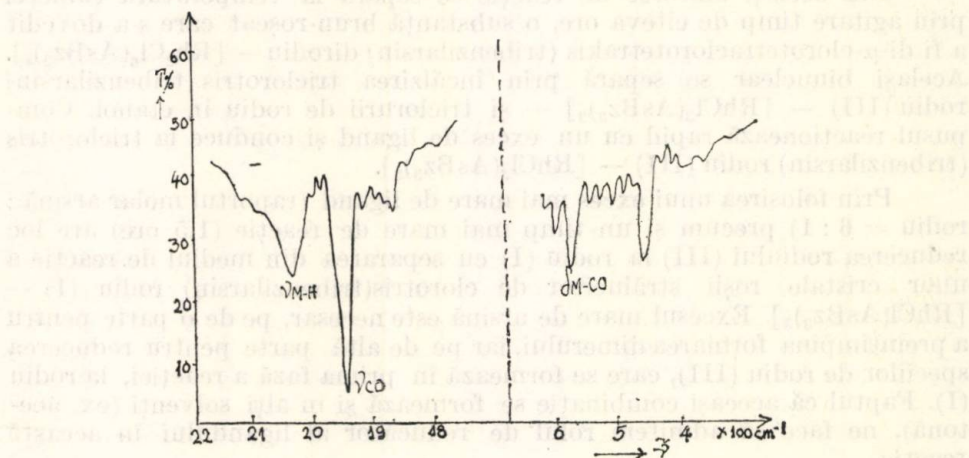


Fig. 3. — Frecvențele de vibrație ν_{CO} și $\delta_{\text{M-CO}}$ pentru $[\text{RhN}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_3]$

Încercările de a prepara $[\text{RhN}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_3]$ plecînd direct de la clorură de rodiu, tribenzilarsină și hidrazină duc la obținerea unei mici cantități

de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$ și metal redus. Aceasta dovedește că pentru obținerea hidrurocarbonilului este necesară prezența în mediul de reacție a clorocarbonilbis(tribenzilarsin) rodii (I), $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$.

Prin refluxarea unui amestec de clorură de rodii (III) și tribenzilarsină în raportul molar arsină : rodii = 3 : 1 în alcool etilic, se separă chiar la cald tricolorotris(tribenzilarsin) rodii (III) — $[\text{RhCl}_3(\text{AsBz}_3)_3]$, sub formă de microcristale galben-oranj. Prin concentrarea la presiune redusă a filtratului, se separă o altă substanță cristalină de culoare roșu-oranj. Analiza chimică elementară arată că cele două substanțe au aceeași compoziție, ceea ce ne face să admitem prezența a doi izomeri. Structurile lor posibile sînt date în figura 4.

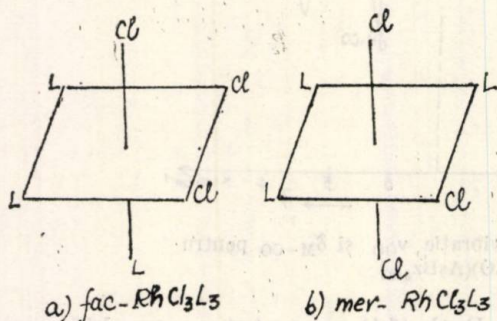


Fig. 4. — Izomerii geometrice ai $[\text{RhCl}_3(\text{AsBz}_3)_3]$

se atribuie structura (a) substanței galbene și structura (b) substanței roșu-oranj.

Din același amestec de reacție se separă la temperatura camerei prin agitare timp de câteva ore, o substanță brun-roșcat care s-a dovedit a fi di- μ -clorotetraclorotetrakis(tribenzilarsin) dirodii — $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6(\text{AsBz}_3)_4]$. Același binuclear se separă prin încălzirea tricolorotris(tribenzilarsin) rodii (III) — $[\text{RhCl}_3(\text{AsBz}_3)_3]$ — și tricolorurii de rodii în etanol. Compusul reacționează rapid cu un exces de ligand și conduce la tricolorotris(tribenzilarsin) rodii (III) — $[\text{RhCl}_3(\text{AsBz}_3)_3]$.

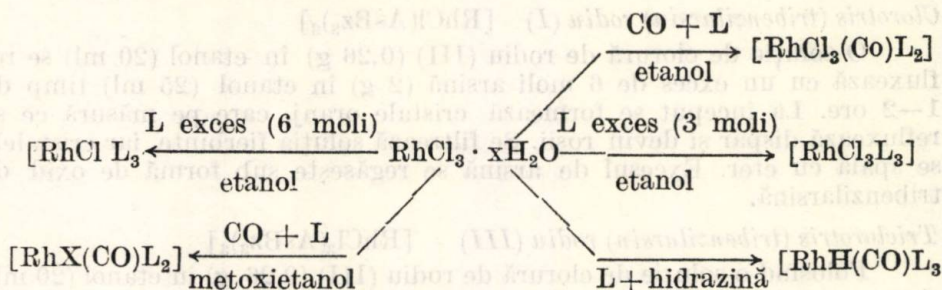
Prin folosirea unui exces mai mare de ligand (raportul molar arsină : rodii = 6 : 1) precum și un timp mai mare de reacție (1,5 ore) are loc reducerea rodiiului (III) la rodii (I) cu separarea din mediul de reacție a unor cristale roșii strălucitor de clorotris(tribenzilarsin) rodii (I) — $[\text{RhCl}(\text{AsBz}_3)_3]$. Excesul mare de arsină este necesar, pe de o parte pentru a preîntîmpina formarea dimerului, iar pe de altă parte pentru reducerea speciilor de rodii (III), care se formează în prima fază a reacției, la rodii (I). Faptul că aceeași combinație se formează și în alți solvenți (ex. acetona), ne face să admitem rolul de reducător al ligandului în această reacție.

Combinația complexă $[\text{RhCl}(\text{AsBz}_3)_3]$ disociază în soluție cu eliminarea unei molecule de ligand, locul vacant putînd fi ocupat de molecula unui solvent slab donor ca : benzen, cloroform (4). Această proprietate de nesaturare s-ar explica și prin reacția compusului cu molecule donoare pentru a forma aducți. Astfel, o soluție saturată în cloroform de

După cum se știe, un prim criteriu de atribuire a configurației izomerilor geometrice ai unei combinații complexe, atunci cînd aceștia sînt în amestec, este culoarea și diferența de solubilitate. Astfel, stereoisomerul facial are o culoare mai deschisă și o solubilitate mai redusă în solvenți organici decît stereoisomerul meridional. Pe baza acestei observații precum și prin măsurarea momentului de dipol (17)

$[\text{RhCl}(\text{AsBz}_3)_3]$ formează prin barbotarea oxidului de carbon trans- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$.

Etapele parcurse în aceste sinteze pot fi schematizate astfel:



Partea experimentală

S-a folosit ca substanță de plecare $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ preparată prin clorurarea pulberii de rodiu metalic la 400°C după metoda Leide (18). Tribenzilarsina a fost obținută prin metoda lui Medox (19), prin condensarea clorurii de benzil cu tricolorura de arsen.

Solvenții folosiți au fost purificați și dezoxigenați prin barbotarea azotului. Toate sintezele s-au efectuat în atmosferă inertă.

Conductibilitățile molare s-au măsurat la un conductometru II OK 102/1 cu constanta celulei 0,98, în soluție de nitrometan.

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru Perkin Elmer 621 cu rețele, în pastilă de KBr, în domeniul $400-3500\text{ cm}^{-1}$.

Clorocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiu (I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$.

Într-o soluție de clorură de rodiu (III) (0,26g) în 2-metoxietanol (20 ml) se barbotează sub refluxare oxid de carbon până ce soluția roșie se decolorează la galben pal. După răcire la 30°C se adaugă tribenzilarsină (0,68g) în 2-metoxietanol (10 ml). Se refluxează încă 20 minute. Prin răcire și concentrare se separă microcristale galben-verzui. Se filtrează, se spală cu metanol apoi cu eter.

Bromocarbonilbis(tribenzilarsin)rodiu(I) $[\text{RhBr}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$

Se refluxează 10–15 minute un amestec format din clorocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiu (I) și bromură de litiu (0,38 g) în acetonă (10 ml). Prin evaporarea soluției la jumătate volum, se separă microcristale galbene. Se filtrează, se spală cu apă prin care s-a barbotat azot, pentru îndepărtarea excesului de bromură de litiu și clorură de litiu care se formează, apoi cu metanol. Se usucă la vid.

Iodocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiu (I) $[\text{RhI}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$

Se adaugă iodură de sodiu (0,3 g) la clorocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiu (I) în acetonă (10 ml). Se refluxează 30–40 minute, când precipită clorura de sodiu. Se filtrează la rece și amestecul se evaporă în vid până aproape la sec. Se spală cu metanol. Se obține o pulbere galben închis.

Carbonilhidrurotis (tribenzilarsin) rodiu (I) $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_3]$

La o soluție etanolică (20 ml) de clorocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiu (I) (0,2 g) se adaugă tribenzilarsină (0,34 g) în etanol (10 ml) și

hidrazină 90% (1 ml). Se refluxează 9–10 ore. Se concentrează la vid. Se separă cristale alb bej. Se filtrează, se spală cu clorură de metilen pentru a îndepărta excesul de arsină și apoi cu metanol.

Clorotris (tribenzilarsin) rodiiu (I) $[\text{RhCl}(\text{AsBz}_3)_3]$

O soluție de clorură de rodiiu (III) (0,26 g) în etanol (20 ml) se refluxează cu un exces de 6 moli arsină (2 g) în etanol (25 ml) timp de 1–2 ore. La început se formează cristale oranj, care pe măsură ce se refluxează dispar și devin roșii. Se filtrează soluția fierbinte, iar cristalele se spală cu eter. Excesul de arsină se regăsește sub formă de oxid de tribenzilarsină.

Triclorotris (tribenzilarsin) rodiiu (III) $[\text{RhCl}_3(\text{AsBz}_3)_3]$

Folosind o soluție de clorură de rodiiu (III) (0,26 g) în etanol (20 ml) și un exces de 3 moli tribenzilarsină (1 g) în etanol (15 ml) se separă prin refluxare după 5 minute cristale galben oranj ale izomerului facial. Evaporarea filtratului separă cristale oranj închis ale izomerului meridional.

Triclorocarbonilbis (tribenzilarsin) rodiiu (III) $[\text{RhCl}_3(\text{CO})(\text{AsBz}_3)_2]$

Metoda A. Se barbotează oxid de carbon printr-o soluție fierbinte formată din 0,7 g tribenzilarsină în metoxietanol (30 ml) și 0,26 g clorură de rodiiu (III) în metoxietanol (15 ml). Se separă prin răcire și concentrare cristale galben oranj care după filtrare se spală cu metanol și se usucă la vid.

Metoda B. Prin barbotarea oxidului de carbon printr-o soluție fierbinte de di- μ -clorotetraclorotetrakis(tribenzilarsin) dirodiiu — $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6(\text{AsBz}_3)_4]$ (0,2 g) în etanol (15 ml) timp de 3 ore se separă după concentrare la vid aceleași cristale ca mai sus.

Di- μ -clorotetraclorotetrakis (tribenzilarsin) dirodiiu $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6(\text{AsBz}_3)_4]$

Prin agitarea energetică a unui amestec de clorură de rodiiu (III) (0,26 g) și tribenzilarsină (0,7 g) în alcool etilic la temperatura camerei timp de 4–5 ore se separă, cu randament mic, microcristale brun roșcat de binuclear.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 3133 (1968).
2. Ch. O'Connor, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 2665 (1968).
3. C. K. Brown, W. Mowat, G. Yagupsky, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 850 (1971).
4. J. A. Osborn, F. H. Justine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1711 (1966).
5. L. Valarino, J. Chem. Soc. 2287 (1957).
6. L. Valarino, J. Inorg. Nucl. Chem. 288 (1958).
7. J. Chatt, N. P. Johnson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 2508 (1964).
8. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1437 (1966).
9. G. K. N. Reddy, N. M. Nanje Gowda, Indian J. Chem. 12/2 185 (1974).
10. J. Mague, J. Mitchener, Inorg. Chem. (8), 119 (1969).
11. W. Hieber, Z. Anorg. Allg. Chem. (96) 251 (1943).
12. J. Chatt, B. L. Shaw, Chem. and Ind. 290 (1961).

13. L. Malatesta, J. Chem. Soc. 3924 (1955).
14. L. Vaska, S. S. Bath, J. Chem. Soc. 3500 (1963).
15. J. J. Levison, S. D. Robinson, J. Chem. Soc. 2947 (1970).
16. D. M. Adams, J. Chem. Soc. 1771 (1964).
17. D. Negoiu și I. Serban Bul. Instit. Politehnic București Nr. 1, 1980.
18. M. E. Leide, Chem. Ber. (199) 1249 (1899).
19. D. Medox, Chem. Ber. 1256 (1936).

**Composés de coordination du rhodium (I) et rhodium (III) avec
la tribenzilarsine**

On a étudié les produits de réaction du chlorure de rhodium (III) et la tribenzilarsine. En apportant des modifications à la synthèse on est arrivé à séparer plusieurs types de composés : $[\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{As}$), $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$, $[\text{RhClL}_3]$, $[\text{RhCl}_3\text{L}_3]$, $[\text{RhCl}_3(\text{CO})\text{L}_2]$, $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{L}_4]$.

Les composés obtenus ont été caractérisés par l'analyse chimique élémentaire, les spectres I.R. et la conductivité électrique en nitrométhane.

13. A. Weissberger, J. Chem. Soc. 1954 (1955).
14. L. Vaska, S. Z. Dole, J. Chem. Soc. 1960 (1962).
15. A. J. Leitch, S. D. Johnson, J. Chem. Soc. 1970 (1970).
16. D. M. Adams, J. Chem. Soc. 1971 (1971).
17. D. Adams et J. Szwarc, Bull. Institut Chimique Roumain, No. 1, 1980.
18. M. E. Laidler, Chem. Rev. 1947 (1947).
19. D. Adams, Chem. Soc. 1954 (1955).

Composés de coordination du rhodium (II) et rhodium (III) avec
la triphénylarsine

On a étudié les produits de réaction du chlorure de rhodium (III) et la triphénylarsine. En reportant des modifications à la synthèse on est arrivé à obtenir plusieurs types de composés : $[RhX(CO)_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$; $L = C_6H_5$), $[Rh_2X_2(CO)_4]$, $[RhCl_2(CO)_2]$, $[RhCl_2(CO)_2]$, $[RhCl_2(CO)_2]$, $[RhCl_2(CO)_2]$, $[RhCl_2(CO)_2]$. Les composés obtenus ont été caractérisés par l'analyse chimique élémentaire, les spectres IR et la conductivité électrique en nitrométhane.

C.z. : 661.874.12

(+) 531.3

54—44

CINETICA REDUCERII CATALIZATORILOR $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ÎN HIDROGEN

E. SEGAL, P. POPESCU *

Se prezintă rezultatele obținute la studiul influenței adaosurilor de Na_2CO_3 asupra vitezei de reducere a diferitelor sorturi de oxid de nichel reductibil.

Introducere

Determinarea cineticii reacției de reducere a oxidului de nichel în hidrogen a constituit obiectul a numeroase lucrări. Concluziile comunicate de autori diferă, datorită variației condițiilor experimentale și a modului de interpretare a rezultatelor. Astfel, pentru reducerea oxidului de nichel s-a propus o ecuație cinetică similară cu cea a descompunerii substanțelor solide [1/ :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (1)$$

unde : α = grad de reducere ;

t = timp.

Pentru același proces de reducere alți autori [2/ au propus ecuația :

$$\ln \alpha = a \ln t - B/T \quad (2)$$

unde : a, B = constante ;

T = temperatura.

Pentru catalizatori $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ viteza reducerii este redată prin expresia :

$$\alpha^2 = k_1 t \quad (3)$$

Manuscris predat redacției la data de 31 ianuarie 1980.

* Prof. dr. doc. Institutul Național de Chimie ; Ing. I.C.P.A.O. Medias.

pentru grad de reducere $\alpha \leq 0,25$ /3/. Pentru valoarea gradului de reducere α cuprinsă între 0,25 și 0,5, autorii citați au considerat că mecanismul reacției se modifică, verificându-se ecuația cinetică:

$$\alpha^3 = k_2 t \quad (4)$$

În general, ecuațiile cinetice propuse de diferiți autori se verifică pentru domenii limitate ale gradului de reducere, fenomenul atribuindu-se modificării mecanismului reacției la creșterea gradului de reducere /3,4/.

Într-o lucrare precedentă /5,6/ s-a prezentat un nou model de reducere a catalizatorilor de oxid de nichel pe suport nereductibil, considerând că reducerea are loc prin mecanismul de nucleație propus de Mampel și Delmon /7,8/, stadiul determinant de viteză fiind apariția nucleelor de reducere în cristalitele de oxid de nichel dispersate pe suportul nereductibil. Conform acestui model, efectul global al reducerii catalizatorilor rezultă din însumarea efectelor reducerii cristalitelor de oxid de nichel de diferite dimensiuni, reducerea fiecăreia din aceste specii de cristalite având ordin de reacție 1 în exces de hidrogen.

Modelul propus se va utiliza în continuare pentru determinarea influenței concentrației carbonatului de sodiu, utilizat ca adăos modificator de selectivitate în hidrogenarea acetonitrilului la etilamine /10, 11/, asupra cineticii reducerii catalizatorilor $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ în hidrogen.

Partea experimentală

Metoda de preparare a catalizatorilor s-a prezentat într-o altă lucrare /9/. După calcinare 6 ore la temperatura de 450°C , catalizatorii s-au granulat la dimensiunea 0,3–0,5 mm. O cantitate de catalizator cântărită s-a introdus în reactorul de reducere, confecționat din sticlă, încălzindu-se apoi la temperatura de lucru în curent de azot tehnic purificat prin trecerea peste catalizator de cupru depus pe silice și peste sită moleculară 4 Å. Reducerea a fost inițiată prin înlocuirea, la momentul $t = 0$, a curentului de azot din reactor cu un curent de hidrogen purificat pe azbest platinat și sită moleculară 4 Å. Pentru determinarea variației gradului de reducere în timp s-au utilizat trei tehnici experimentale:

— studiul reducerii inițiale s-a efectuat cu ajutorul unui cromatograf de gaze tip „Willie Giede” ca detector de conductibilitate termică, introducând catalizatorul în coloana cromatografică și înregistrând variația concentrației apei rezultate din reducere. Diametrul interior al coloanei a fost de 3 mm, iar cantitatea de catalizator introdusă s-a calculat astfel încât să conțină 0,02–0,05 gr. nichel. S-a utilizat un debit de hidrogen având valoarea de 10 l/h. Etalonarea aparatului s-a făcut prin introducerea, în coloana umplută cu material inert, a unui amestec, în diferite proporții, de hidrogen uscat și hidrogen saturat cu vapori de apă la temperatura de 20°C .

— determinarea cineticii reducerii în domeniul gradelor medii de reducere s-a efectuat prin cântărirea, la anumite intervale de timp, a apei rezultate din reducere, absorbind vaporii de apă, alternativ, în două coloane de uscare umplute cu sită moleculară, legate în paralel la ieșirea din

reactorul de reducere. S-a utilizat o cantitate de catalizator conținând 0,5—2 gr. nichel, la un debit de hidrogen având valoarea de 20 l/h, menținând viteza liniară a gazului în domeniul măsurătorilor în regim cromatografic.

— determinarea gradului de reducere în stadiul final al reducerii s-a efectuat prin măsurarea volumului de hidrogen degajat prin reacția dintre nichelul redus și un acid mineral [12]. La timpul stabilit pentru efectuarea determinării s-a răcit reactorul la 200°C, apoi s-a înlocuit curentul de hidrogen cu un curent de bioxid de carbon, menținând în continuare catalizatorul în curent de bioxid de carbon două ore la 200°C. După răcire în curent de bioxid de carbon s-a scos catalizatorul din reactor, s-a cântărit o probă conținând 0,1—0,3 gr. nichel, determinând cu ajutorul unui aparat ORSAT, volumul de hidrogen degajat prin reacția cu acid clorhidric de concentrație 10%.

În figura 1 s-a reprezentat variația gradului de reducere pentru un catalizator $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ în funcție de timp. Se observă că rezultatele determinărilor efectuate prin cele trei metode sînt concordante, în limita erorilor experimentale.

Deoarece reacția de reducere continuă chiar la timp de reducere îndelungat, cînd precizia determinărilor scade, experimentările de reducere s-au întrerupt, de regulă, atunci cînd gradul de reducere a crescut cu mai puțin de 0,01 într-o oră. Gradul maxim de reducere astfel determinat s-a notat cu $\alpha_{\text{max}}^{\text{exp}}$.

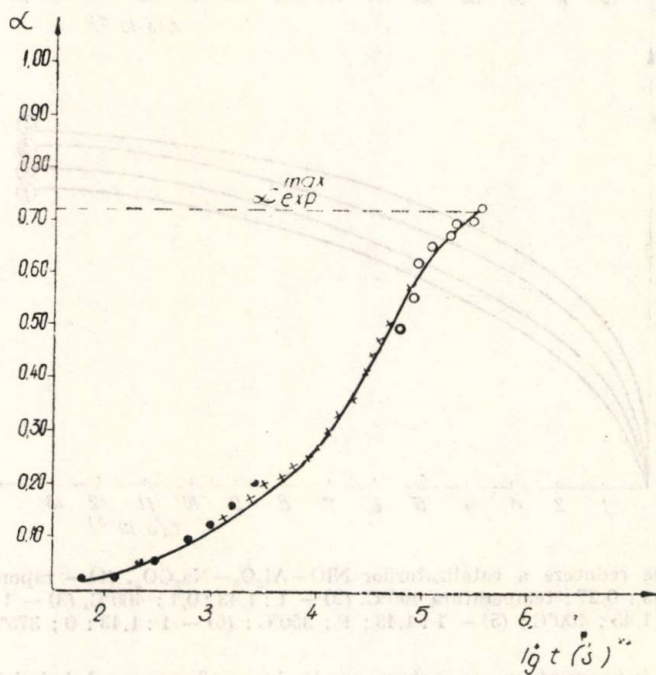


Fig. 1. Variația gradului de reducere în funcție de timp, determinat prin metoda cromatografică. (•), prin cântărirea apei rezultată din reducere (x) și prin măsurarea volumului hidrogenului eliberat prin reacția nichelului metalic cu acid clorhidric (O). Catalizator : 46 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; t emperatură = 475°C.

Rezultate experimentale

În figura 2 se prezintă curbele experimentale de reducere pentru 4 catalizatori $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ la variația concentrației carbonatului de sodiu sau a temperaturii de reducere. Se observă că la creșterea concentrației carbonatului de sodiu scade viteza inițială a reducerii catalizatorilor.

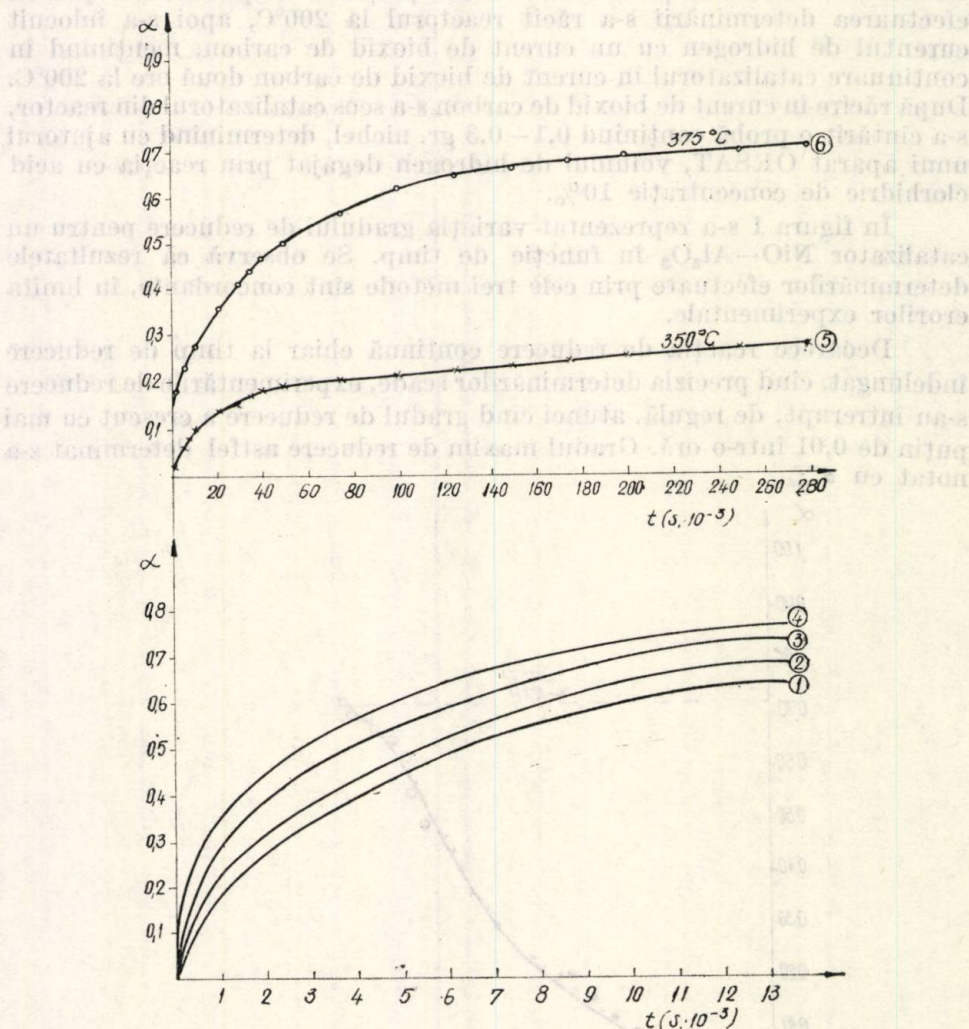


Fig. 2. Curbe de reducere a catalizatorilor $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$. (1) — raport atomic $\text{Ni} : \text{Al} : \text{Na} = 1 : 1,43 : 0,27$; temperatura 400°C . (2) — $1 : 1,43 : 0,1$; 400°C , (3) — $1 : 1,43 : 0,024$; 400°C , (4) — $1 : 1,43$; 400°C ; (5) — $1 : 1,43$; P; 350°C ; (6) — $1 : 1,43$; 0; 375°C .

Pentru interpretarea acestor rezultate conform modelului de reducere propus anterior [5,6], s-a admis că în perioada finală a reducerii, începînd cu gradul de reducere ($\alpha_{\text{max}}^{\text{exp}} - 0,1$), a rămas parțial neredus un singur sort de cristalite de oxid de nichel greu reductibile, cinetica reducerii

fiind de ordinul 1 raportată la oxidul de nichel. Considerind punctul de pe curbă corespunzător gradului de reducere ($\alpha_{max}^{exp} = 0,1$) ca origine a unui nou sistem de coordonate avînd abscisa t^* și ordonata α^* (fig. 3), se determină constanta vitezei de reducere a oxidului greu reductibil k_1 , determinînd valorile α_∞^* și k_1 care verifică ecuația cinetică

$$\alpha^* = \alpha_\infty^* (1 - e^{-k_1 t^*}) \quad (5)$$

unde k_1^* este gradul de reducere α^* la timp de reducere infinit (fig. 3).

Gradul global de reducere a catalizatorului la timp de reducere infinit se determină din relația:

$$\alpha_\infty = \alpha_{max}^{exp} - 0,1 + \alpha_\infty^* \quad (6)$$

Pentru determinarea ponderii inițiale a oxidului greu reductibil se face reprezentarea grafică $\ln(\alpha_\infty - \alpha) = f(t)$, cu ajutorul valorii α_∞ calculată din relația (6) și cu valorile experimentale α ale gradului de reducere $\alpha = f(t)$ (fig. 4), și se extrapolează porțiunea liniară a curbei la $t = 0$.

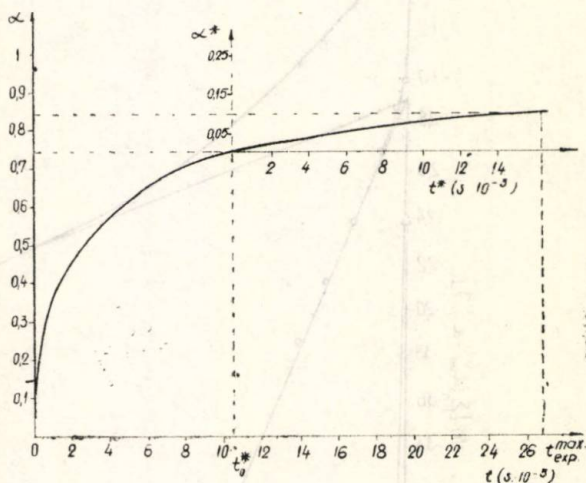


Fig. 3. Determinarea grafică a constantei vitezei de reducere a oxidului greu reductibil k_1 .

Conform modelului de reducere propus, gradul de reducere α la timpul t , determinabil experimental, este alcătuit din suma gradelor de reducere a diferitelor sorturi de oxid de nichel, diferențiate prin constanta vitezei de reducere în hidrogen:

$$\alpha_t = \sum_i \alpha_t^{(i)} \quad (7)$$

$$\alpha_\infty = \sum_i \alpha_\infty^{(i)} \quad (8)$$

$$\alpha_\infty - \alpha_t = \sum_i (\alpha_\infty^{(i)} - \alpha_t^{(i)}) \quad (9)$$

unde $\alpha_t^{(i)}$ și $\alpha_\infty^{(i)}$ au semnificația de contribuție a sortului i de cristalite de oxid de nichel la gradul global de reducere la timpul t , respectiv la timpul $t = \infty$. Evident, α_∞ și $\alpha_\infty^{(i)}$ au și semnificația de pondere inițială a oxidului reductibil, respectiv pondere inițială a sortului i de cristalite de oxid de nichel.

Dacă în catalizator ar exista un singur sort de oxid de nichel reducîndu-se conform unei cinetici de ordinul 1, din reprezentarea grafică $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ s-ar obține o dreaptă a cărei pantă ar fi egală cu constanta vitezei de reducere, iar ordonata la origine ar fi egală cu ponderea inițială

a oxidului reductibil. După cum rezultă din figura 4, curba se liniar izează numai la grade mari de reducere unde, conform ipotezei de lucru, a rămas neredus numai oxidul de nichel greu reductibil. Diferența între curba

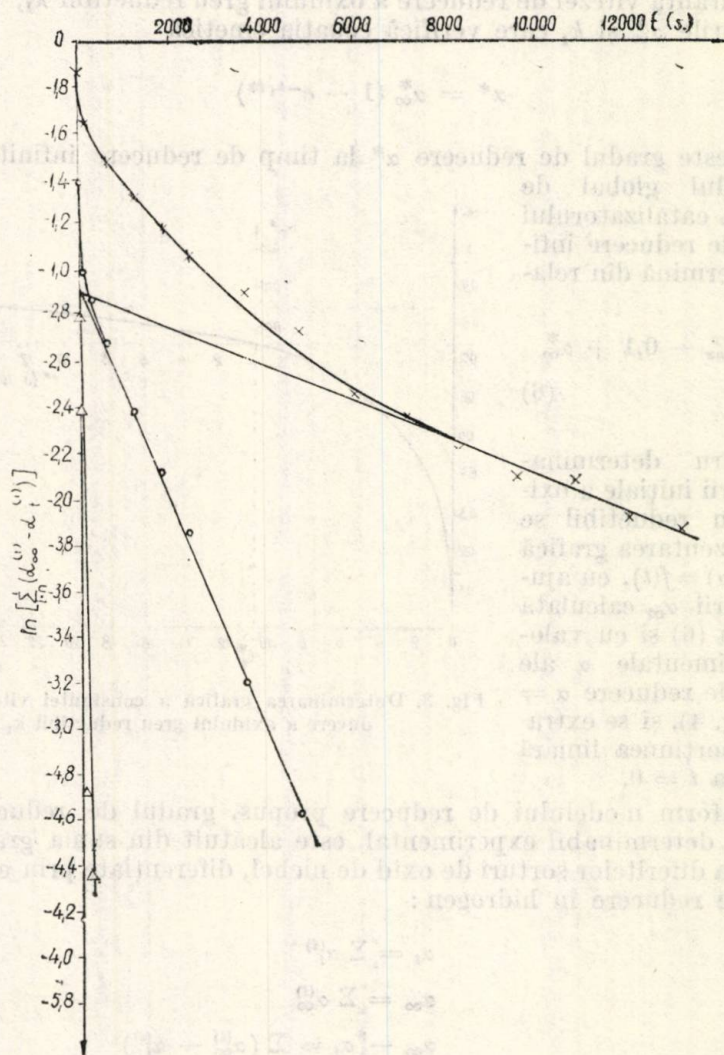


Fig. 4. Determinarea constantelor vitezelor de reducere și a ponderilor inițiale a sorturilor de oxid de nichel din componența catalizatorului 4. (raport atomic Ni : Al = 1 : 1,43 ; 400°C).

experimentală $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ și dreapta construită prin extrapolarea porțiunii liniare a curbei $\ln(\alpha_\infty^{(i)} - \alpha_t^{(i)}) = f(t)$ se datorește existenței unor sorturi de oxid de nichel ce se reduc preferențial în perioada inițială :

$$\alpha_\infty - \alpha_t - (\alpha_\infty^{(1)} - \alpha_t^{(1)}) = \sum_{i=2}^t (\alpha_\infty^{(i)} - \alpha_t^{(i)}) \quad (10)$$

Reprezentind în același sistem de coordonate semilogaritmice membrul drept al ecuației (10) în funcție de timp se obține o nouă curbă, a cărei porțiune finală liniară, are ecuația:

$$\ln(\alpha_{\infty}^{(2)} - \alpha^{(2)}) = -k_2 t \quad (11)$$

unde: $\alpha_{\infty}^{(2)}$ — ponderea inițială a sortului 2 de oxid reductibil (în ordinea inversă a constantelor vitezelor de reducere);
 $\alpha_t^{(2)}$ — contribuția sortului 2 de oxid de nichel la gradul global de reducere;
 k_2 — constanta vitezei de reducere a sortului 2 de cristalite de oxid de nichel.

Valorile k_2 și $\alpha_{\infty}^{(2)}$ se determină din panta acestei porțiuni liniare, respectiv din ordonata sa la origine.

Procedeu se repetă de n ori, pînă cînd diferența între curba

$\ln \left[\sum_{i=n}^i (\alpha_{\infty}^{(i)} - \alpha_t^{(i)}) \right] = f(t)$ și dreapta $\ln(\alpha_{\infty}^{(n)} - \alpha_t^{(n)}) = f(t)$ obținută prin extrapolarea porțiunii liniare pînă la $t = 0$ scade sub limita de prelucrare grafică a datelor sau intră în domeniul erorilor experimentale.

Cu ajutorul datelor redată în figura 4, s-au determinat, prin metoda descrisă, ponderile inițiale și constantele vitezei de reducere pentru 3 sorturi de oxid de nichel reductibil, la temperatura de 400°C, într-un catalizator NiO—Al₂O₃ cu raport atomic Ni: Al = 1:1,43.

Utilizînd același procedeu, s-au prelucrat grafic curbele experimentale din figura 2, obținînd valorile ponderilor inițiale ale diferitelor sorturi de oxid de nichel și constantele vitezei de reducere corespunzătoare prezentate în tabelul nr. 1.

Tabelul 1

Influența adaosului de carbonat de sodiu și a temperaturii asupra ponderii inițiale a sorturilor de oxid de nichel α_{∞} și a constantelor vitezelor de reducere, la catalizatori NiO — Al₂O₃ — Na₂CO₃ cu raport atomic Ni: Al = 1:1,43.

Nr.	Raport atomic Ni/Na	t°C	$\alpha_{\infty}^{(0)}$	$\alpha_{\infty}^{(1)}$	k_1 (s ⁻¹)	$\alpha_{\infty}^{(2)}$	k_2 (s ⁻¹)	$\alpha_{\infty}^{(3)}$	k_3 (s ⁻¹)
1	1:0,27	400	0,21	0,61	1,1 · 10 ⁻⁴	—	—	0,18	8,9 · 10 ⁻⁴
2	1:0,1	400	0,18	0,64	1,3 · 10 ⁻³	—	—	0,18	2 · 10 ⁻³
3	1:0,024	400	0,14	0,62	1,4 · 10 ⁻⁴	—	—	0,24	2 · 10 ⁻³
4	1:0	400	0,12	0,34	8,2 · 10 ⁻⁵	0,34	4,6 · 10 ⁻⁴	0,20	1 · 10 ⁻²
5	1:0	350	0,55	—	—	0,28	1,7 · 10 ⁻⁶	0,17	7,2 · 10 ⁻⁵
6	1:0	375	0,25	0,23	6,4 · 10 ⁻⁶	0,36	3 · 10 ⁻⁵	0,16	1,2 · 10 ⁻³

În coloana $\alpha_{\infty}^{(0)}$ s-au trecut valorile ponderilor oxidului de nichel nereductibil.

Pentru obținerea unei imagini de ansamblu asupra influenței parametrilor studiați — temperatura și concentrația adaosului de carbonat de sodiu — asupra reductibilității catalizatorilor NiO — Al₂O₃ — Na₂CO₃, rezultatele din tabelul nr. 1, s-au reprezentat pe diagrama din figura 5,

unde înălțimea dreptunghiurilor are semnificație de pondere inițială a sortului respectiv de cristalite în catalizator, iar poziția dreptunghiului pe axă este determinată de valoarea constantei vitezei de reducere. Din analiza acestor rezultate observăm că, în seria de catalizatori 1—3 creșterea conținutului de carbonat de sodiu are ca efect scăderea valorii constantei

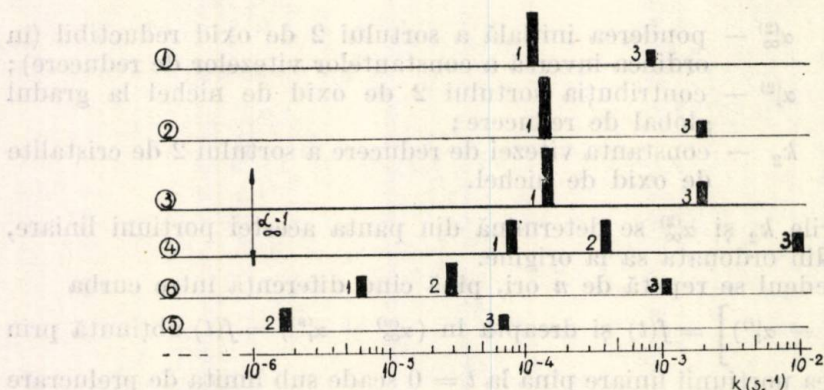


Fig. 5. Ponderea inițială a sorturilor de oxid de nichel reductibil și constantele vitezei lor de reducere, conform rezultatelor din tabelul nr. 1.

vitezei de reducere a oxidului ușor reductibil sau a ponderii acestuia în catalizator înainte de reducere. Oxidul greu reductibil își menține atât ponderea gravimetrică, cât și valoarea constantei vitezei de reducere. La catalizatorul 4 se observă o scindare a sortului de oxid reductibil în două sorturi diferind prin valoarea constantei vitezei de reducere. Considerăm că acest rezultat se datorește creșterii preciziei determinărilor efectuate pe acest catalizator în domeniul gradelor mari de reducere, datorită vitezei mai mari de reducere. Este evident că distribuția reală a oxidului de nichel din punct de vedere al reductibilității este continuă, metoda descrisă permițând numai o evaluare a unor maxime a acestei distribuții, iar puterea de rezoluție depinde de erorile de măsură și erorile metodei grafice utilizate, astfel încât această diferență între catalizatorii (1—3) și 4 este nesemnificativă.

Scăderea temperaturii de reducere conduce în principal la scăderea vitezelor de reducere a fiecăruia din sorturile de oxid (liniile 4—6 din figura 5). La temperatura de 350°C, datorită scăderii vitezei de reducere a sortului de oxid greu reductibil sub limita de determinare, nu s-au putut determina valorile corespunzătoare $\alpha_{\infty}^{(1)}$ și k_1 , acest sort considerându-se nereductibil (tabelul 1).

Din variația valorii constantei vitezei de reducere în funcție de temperatură s-au determinat valorile energiilor de activare ale reducerii celor trei sorturi de oxid (fig. 6) obținind valorile $E_a^{(1)} = 29$ kcal/mol; $E_a^{(2)} = 32$ kcal/mol; $E_a^{(3)} = 30$ kcal/mol.

Considerind erorile de determinare, se poate aprecia că energia de activare a reducerii celor trei categorii de oxid de nichel are valoarea de aproximativ 30 kcal/mol.

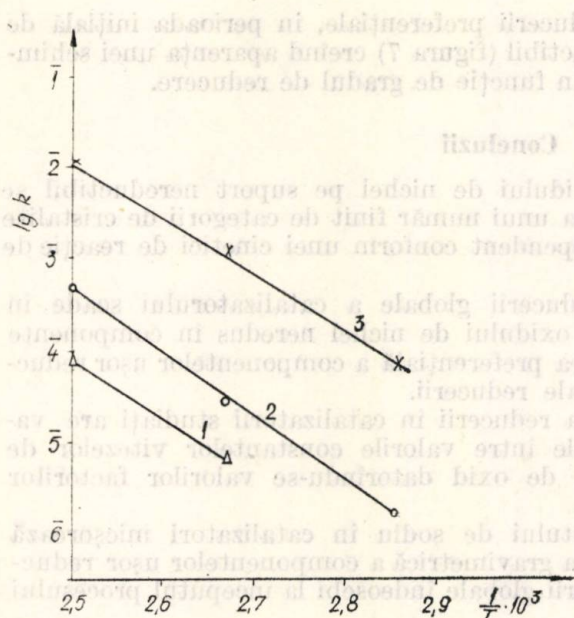


Fig. 6. Determinarea energilor de activare a reducerii celor trei sorturi de oxid de nichel din catalizatorul cu raport atomic Ni : Al = 1 : 1,43 fără adaos de carbonat de sodiu, în intervalul de temperatură 350–400°C.

Prin extrapolarea dreptelor $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ la

$\frac{1}{T} = 0$ s-au determinat

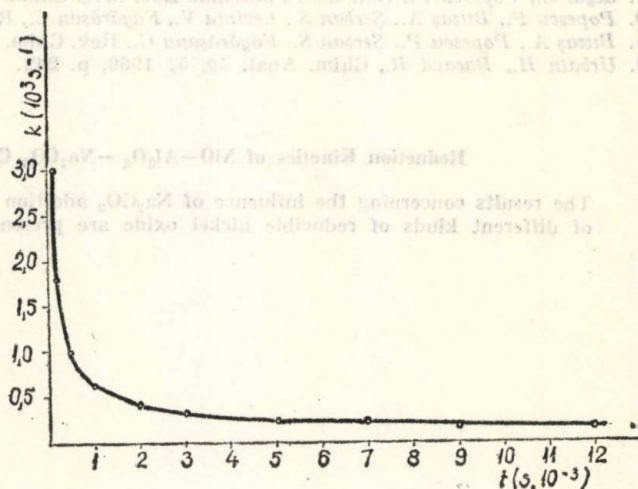
valorile factorilor preexponențiali ai celor trei constante de viteză $A^{(1)} = 2,8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; $A^{(2)} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; $A^{(3)} = 7,0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Intervalul mic de temperatură considerat la determinarea valorilor energiilor de activare face ca gradul de certitudine al valorilor astfel obținute să fie redus. Totuși aceste rezultate permit aprecierea că diferențele între valorile constantelor vitezelor de reducere a celor trei sorturi de oxid de nichel reductibil se datoresc îndeosebi di-

ferențelor între valorile factorilor preexponențiali ai acestor constante.

Constanta vitezei globale de reducere a oxidului de nichel, determinată din relația :

$$k = - \frac{\ln (\alpha_{\infty} - \alpha_t)}{t} \quad (12)$$

Fig. 7. Variația aparentă a constantei vitezei globale de reducere a catalizatorului cu raport atomic Ni : Al = 1 : 1,43 fără adaos de carbonat, în funcție de timp, la temperatura de 400°C.



scade în timp ca efect al reducerii preferențiale, în perioada inițială de reducere, a oxidului ușor reductibil (figura 7) creînd aparența unei schimbări a mecanismului reacției în funcție de gradul de reducere.

Concluzii

— Cinetica reducerii oxidului de nichel pe suport nereductibil se poate descrie prin considerarea unui număr finit de categorii de cristalite ale oxidului, ce se reduc independent conform unei cinetici de reacție de ordinul 1.

— Constanta vitezei reducerii globale a catalizatorului scade în timp, ca efect al îmbogățirii oxidului de nichel neredus în componente greu reductibile, prin reducerea preferențială a componentelor ușor reductibile în momentele inițiale ale reducerii.

— Energia de activare a reducerii în catalizatorii studiați are valoarea 30 kcal/mol, diferențele între valorile constantelor vitezelor de reducere a diferitelor sorturi de oxid datorîndu-se valorilor factorilor preexponențiali.

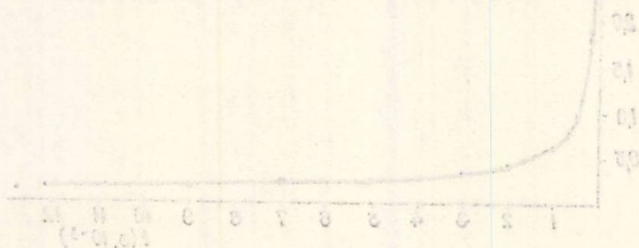
— Introducerea carbonatului de sodiu în catalizatori micșorează viteza de reducere sau ponderea gravimetrică a componentelor ușor reductibile, micșorînd viteza reducerii globale îndeosebi la începutul procesului de reducere.

BIBLIOGRAFIE

1. Pospisil M, Cabicar I., Coll. Czech. Chem. Commun. 35 (5) 1319 — 34 (1978).
2. Chirulescu T, Ciobanu C., Rev. Roum. Chim. 17 (9), 1509—16 (1972).
3. Bousquet J. L., Gravelle P, C., Bull. Soc. Chim. Fr. 7, 1969, p. 2229.
4. Banerjee A. K.; Naidu S. R.; Ganguli N. C., Sen. S. P., Technology (India, 11, 2—3, 1974 p. 162).
5. Popescu P., Segal E., Bul. I.P.B. Seria Chimie—Metalurgie (sub tipar).
6. Popescu P., Segal E., Bul. I.P.B. Seria Chimie—Metalurgie (sub tipar).
7. Mampel K., Z. Phys. Chem. A 187, 1940 p. 43; 235.
8. Delmon B., Rev. Inst. Fr. Pétrole 17, 2, 1962, p. 243; 20, 4, 1965, p. 615; 20, 5, 1965, p. 804; 20, 6, 1965, p. 938.
9. Segal E., Popescu P., Bul. Inst. Politehnic Buc. Seria Chimie—Metalurgie (sub tipar).
10. Popescu P., Buzaș A., Șerban S., Levința V., Făgărășan C., Rev. Chim. 22, 1971, p. 327.
11. Buzaș A., Popescu P., Șerban S., Făgărășan C., Rev. Chim. 22, 11, 1971, p. 656.
12. Urbain H., Bacaud R., Chim. Anal. 50, 5, 1969, p. 242.

Reduction Kinetics of $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ Catalysts

The results concerning the influence of Na_2CO_3 addition on the reduction rate of different kinds of reducible nickel oxide are presented.



OXIDAREA ANODICĂ A UNOR ALCOOLI PE ELECTROZI DE NICHEL

ELENA CONSTANTINESCU, GEORGIANA CLINCI *

Folosind metoda voltametriei ciclice s-a studiat oxidarea anodică a alcoolului n-amilic și a alcoolului benzilic pe electrozi de nichel în mediu alcalin.

Se constată că oxidarea alcoolilor se petrece în domeniul de potențial în care are loc tranziția $Ni^{II} \rightarrow Ni^{III}$.

În lucrarea de față s-a studiat oxidarea anodică a unor alcooli pe electrozi de nichel în mediu alcalin.

Până în prezent există puține studii referitoare la oxidarea anodică, parțială a compușilor organici pe electrozi diferiți de platină sau carbon.

Lucrări mai vechi referitoare la electrozi de fier pasivat nichel sau plumb au fost rezumate de Fichter [1] și de Weinberg [2].

În ultimii zece ani au apărut un număr de lucrări și patente care descriu procese de oxidare selectivă pe electrozi metalici acoperiți cu oxizi. Acestea includ oxidarea aminelor [3,4] și amino-acizilor [5] pe anozide de argint, alcoolilor [6—8] și aminelor [8] pe electrozi de oxizi de nichel și oxidarea aminelor și alcoolilor [9] pe anozide de oxid de cobalt.

S-a constatat că la polarizare anodică în medii alcaline suprafața nichelului se acoperă cu un strat pasiv de oxid sau hidroxid și nici un proces staționar nu are loc înainte de degajarea oxigenului.

În stratul de suprafață au loc o serie de schimbări care pot fi studiate numai prin tehnici nestaționare.

În consecință folosind voltametria ciclică ne-am propus să arătăm rolul pe care aceste variații ce au loc pe suprafața metalului, îl joacă în reacțiile de oxidare ale alcoolilor supuși studiului.

Partea experimentală

Celulă și electrozi.

S-a folosit o celulă de sticlă formată din 2 compartimente.

Electrodul de lucru este constituit dintr-o plăcuță de nichel (2) cu o suprafață geometrică de 1 cm^2 prinsă prin intermediul unui dop de teflon

Manuscris predat redacției la data de 31 martie 1980.

* Conf. dr. Catedra de Chimie fizică; Studentă, Facultatea Tehnologie chimică.

într-un tub de sticlă. Drept contraelectrod s-a folosit o plăcuță de platină lucioasă (1) cu o suprafață geometrică de 5 cm^2 și ca electrod de referință electrodul saturat de calomel (3) plasat într-un compartiment exterior-celulei legat de primul prin intermediul unui șlif terminat cu un capilar Haber-Luggin ce asigură legătura dintre electrodul de referință și cel de lucru.

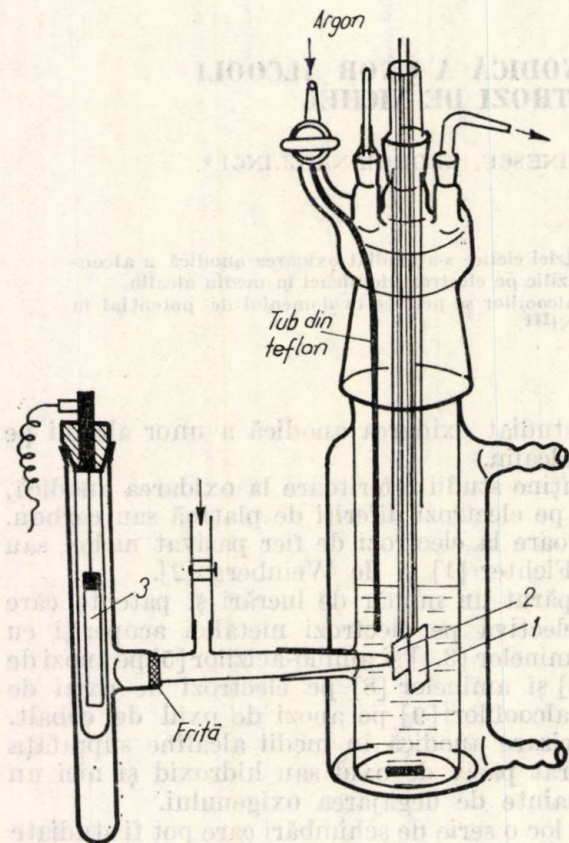


Fig. 1. Celula electrolițică.

Înainte de fiecare set de determinări electrodul a fost polisat mecanic și degresat cu benzen.

Reactivi.

Soluțiile au fost preparate din reactivi p.a. și apă tridistilată.

Electrolitul de bază a fost KOH 0,1 N, alcoolii studiați: alcoolul benzilic și alcoolul n-amilic p.a. Merck.

Soluțiile au fost deaerate prin barbotare cu argon pur.

Aparatură

Electrodul de nichel a fost controlat și măsurat prin intermediul unui echipament potențiostatic Tacussel compus dintr-un potențiostat PRT-20-2, pilot automat Servovit 9/A și un milivoltmetru S6/G4R.

Curbele curent-potențial au fost obținute cu ajutorul unui galvanometru înregistrator Graphispot.

S-a utilizat o viteză de baleiere a potențialului de 1100 mV/mn atît în electrolitul suport cît și în electrolitul suport ce conține alcoolul de studiat.

Rezultate

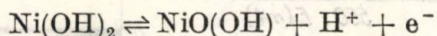
S-a urmărit comportarea electrodului de Ni în mediu alcalin într-o serie de amestecuri apă-t-butanol. S-au folosit amestecuri de solvenți pentru a găsi un mediu în care alcoolii supuși oxidării anodice să fie solubili.

Pentru aceasta a trebuit să ne asigurăm că electrodul de nichel are în amestecuri de solvenți o comportare similară cu cea în soluții apoase alcaline.

S-au trasat mai întii voltamogramele ciclice între 0.0—0,65V (față de ESC) în soluții apoase de 0,1M KOH. Se constată apariția unui maxim de oxidare la +476 mV și a unui pic de reducere, obținut la explorare inversă la o valoare de potențial foarte apropiată de prima și anume 467 mV.

În domeniul de potențial explorat nu se atinge o stare staționară, cu toate că degajarea oxigenului se petrece la potențiale ușor mai pozitive; prin urmare picurile (maximele) de pe voltamogramele ciclice trebuiesc atribuite modificărilor pe care le suferă suprafața electrodului. Acest lucru este confirmat de forma picurilor și observația că sarcina de sub picul de oxidare și de reducere este practic aceeași și aproximativ independentă de viteza de baleiere a potențialului.

Fleischmann și colaboratorii [8] arată că procesul de oxido-reducere al suprafeței anodului în mediu alcalin poate fi redat în felul următor:



Tranziția $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ devine constantă după un număr de aproximativ 5—8 cicluri (voltamograme identice).

Trasînd voltamogramele ciclice într-o serie de amestecuri t-butanol-apă se constată că aspectul voltamogramelor este același cu cel obținut în soluții apoase alcaline pînă la concentrații 70 % t-butanol—30 % apă. Peste 70 % t-butanol, calitatea picului de oxidare se deteriorează, picul se aplatizează. Aceste variații le-am atribuit schimbării comportării electrochimice a anodului de nichel (nu eventualei rezistențe necompensate a soluției). Se pare că viteza de transfer a electronului descrește substanțial cu creșterea peste 70 % a conținutului de butanol.

Pentru a studia oxidarea anodică a alcoolilor n-amilic și a alcoolului benzilic am folosit ca solvent amestecuri cu un conținut de 50 % t-butanol

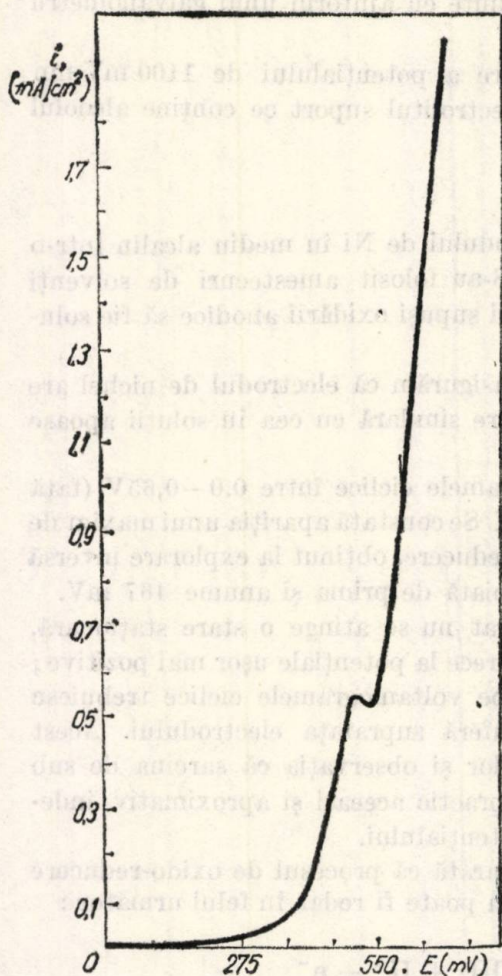


Fig. 2. Curba curent-potențial pentru soluție 0,1 M alcool n-amilic în amestec de KOH 0,1 M + 50 % t-butanol 50 % apă.

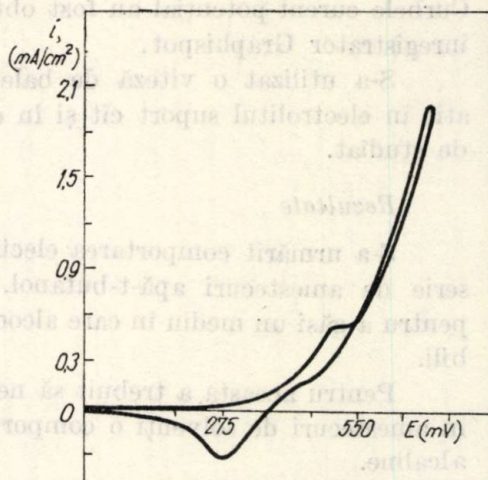


Fig. 3. Voltamograma ciclică pentru soluție de alcool n-amilic 0,1M în amestec de KOH 0,1M + 50 % t-butanol 50 % apă

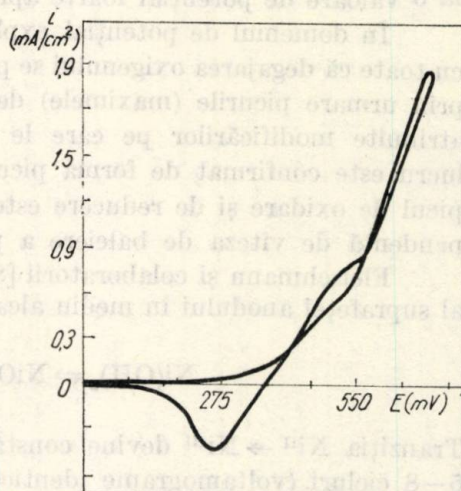


Fig. 4. Voltamograma ciclică pentru soluția de alcool n-amilic 1 M în amestec de KOH 0,1M + 50 % t-butanol 50 % apă.

— 50 % apă. În aceste amestecuri valoarea potențialului de oxidare $E_p = 440$ mV este ușor deplasată spre valori mai puțin pozitive decât în soluții apoase alcaline pentru care $E_p = 476$ mV.

Adăugind alcool s-au trasat atât curbe de polarizare obținute prin explorare anodică simplă (fig. 2, 5 și 7) cât și voltamogramele ciclice (fig. 3, 4, 6 și 8).

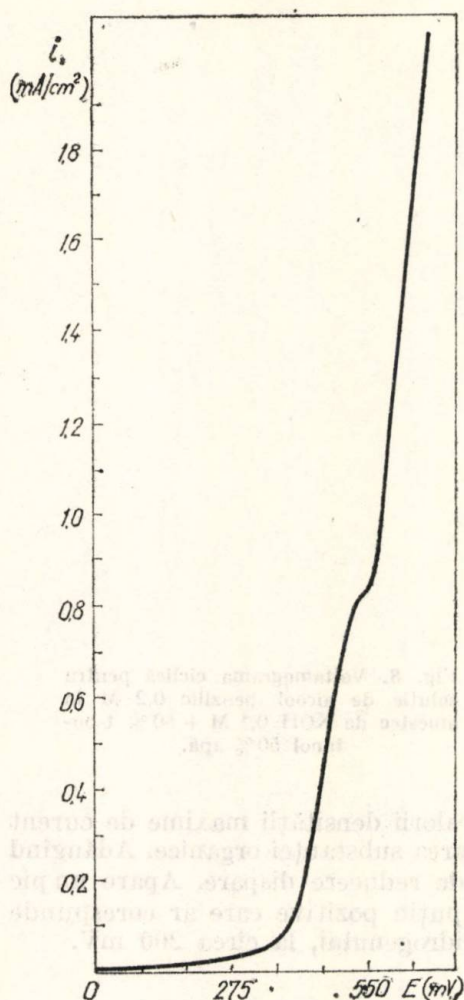


Fig. 5. Curbă curent-potențial pentru soluție de alcool n-amilic 1M în amestec de KOH 0,1M + 50 % t-butanol 50 % apă.

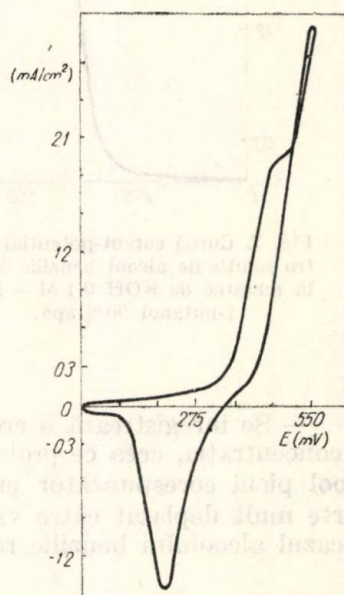


Fig. 6. Voltamograma ciclică pentru soluție de alcool benzilic 0,1M în amestec de KOH 0,1M + 50 % t-butanol + 50 % apă.

Astfel pentru alcoolul n-amilic de concentrație 0,1 M curbele sînt prezentate în fig. 2 și în fig. 3, iar pentru concentrația 1M în figurile 4 și 5.

Pentru alcoolul benzilic de concentrație 0,1 M curbele sînt prezentate în fig. 6, iar pentru concentrația 0,2 M în fig. 7 și fig. 8.

Din analiza rezultatelor se constată următoarele:

— Maximele de oxidare apar invariabil în aceleași domenii de potențial, influența naturii alcoolului fiind neglijabilă.

— Domeniile de potențial în care apar maximele de oxidare nu sînt influențate de schimbarea concentrației alcoolului.

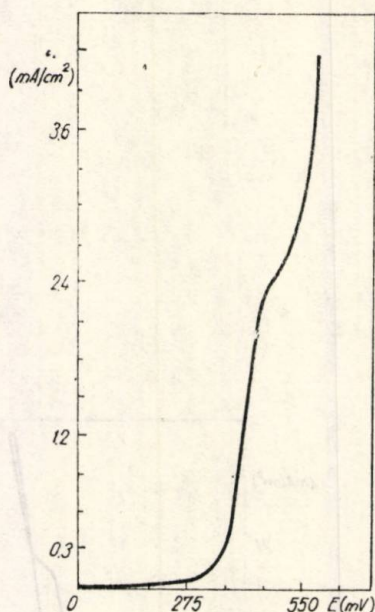


Fig. 7. Curbă curent-potențial pentru soluție de alcool benzilic 0,2 M în amestec de KOH 0,1 M + 50 % t-butanol 50 % apă.

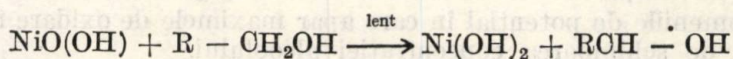
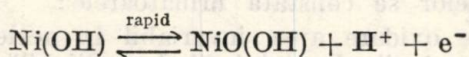
Fig. 8. Voltamograma ciclică pentru soluție de alcool benzilic 0,2 M în amestec de KOH 0,1 M + 50 % t-butanol 50 % apă.

— Se înregistrează o creștere a valorii densității maxime de curent cu concentrația, ceea ce probează oxidarea substanței organice. Adăugind alcool picul corespunzător procesului de reducere dispăre. Apare un pic foarte mult deplasat către valori mai puțin pozitive care ar corespunde în cazul alcoolului benzilic reducerii hidrogenului, la circa 200 mV.

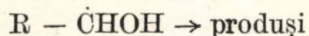
Concluzii

— Amestecurile alcaline t-butanol-apă constituie un mediu favorabil oxidării alcoolilor pe anodi de nichel.

— Voltamogramele obținute indică faptul că alcoolii studiați se oxidează practic la același potențial și acest potențial este cel la care suprafața anodului de nichel se oxidează adică are loc tranziția $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$, formându-se oxidul superior de nichel. Acest lucru pledează pentru următorul mecanism de reacție compus din secvențele



urmate apoi desigur de alte secvențe de reacție.



Prin urmare se consideră drept etapă determinantă de viteză reacția chimică ce are loc între oxidul superior și alcool. Are loc scoaterea hidrogenului de la carbonul α al alcoolului de către oxidul de nichel.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Fichter, *Organische Chemie*, Steinkopf, Dresden (1942).
2. N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.* 68, 449 (1968).
3. N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, B. Scanlon, *Canad. J. Chem.* 47, 3729 (1969).
4. N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, B. Scanlon, K. I. Mac Donald, *Tetrahedron*, 26, 1109 (1970).
5. N. A. Hampson, J. B. Lee, K. I. Mac Donald, M. J. Shaw, *J. Chem. Soc., (B)*, 1766 (1970).
6. G. Vertes, G. Horanyi, F. Nagy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 67, 145 (1971).
7. G. Vertes, G. Horanyi, F. Nagy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 68, 217 (1971).
8. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanalyt. Chem.* 31, 39 (1971).
9. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanalyt. Chem.* 33, 478 (1971).
10. M. Amjad, D. Pletcher, C. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 203 (1977).

The Oxidation of Some Alcohols at Nickel Electrodes

Using the cyclic voltammetry technics and nickel electrodes, the anodic oxidation of n-Amyl alcohol and Benzyl alcohol in 0,1M KOH have been investigated.

The anodic oxidation of alcohols occurs in the same range of potential as for the transition $Ni^{II} \rightarrow Ni^{III}$.

muscle and liver of the rat.

1. - (1963) - 1963

From the above it can be seen that the effect of alcohol on the metabolism of the liver is not only to increase the rate of metabolism but also to increase the amount of alcohol which is metabolized.

2. - (1963) - 1963

1. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
2. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
3. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
4. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
5. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
6. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
7. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
8. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
9. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.
10. J. H. D. Jones, M. J. Coulson, and J. H. D. Jones, 1963. The effect of alcohol on the metabolism of the liver. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 56, 100-102.

The effect of alcohol on the metabolism of the liver

From the above it can be seen that the effect of alcohol on the metabolism of the liver is not only to increase the rate of metabolism but also to increase the amount of alcohol which is metabolized.

1. - (1963) - 1963

C.Z.: 541.11
531.3:536.7

CINETICA PROCESELOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ ÎN SISTEMUL $H_3BO_3 - SrCO_3$

D. FĂTU, RALUCA WEISS*

S-a studiat cinetica proceselor de descompunere termică în sistemul $H_3BO_3 - SrCO_3$, utilizând metodele termogravimetrice și roentgenografice. Viteza maximă de descompunere a $SrCO_3$ corespunde probelor avînd un conținut de 50 % H_3BO_3 .

Introducere

Acidul boric este frecvent utilizat ca fondant în procesul de obținere al oxizilor dubli. Controlul unor astfel de reacții necesită decelarea fazelor intermediare în curs de formare, precum și caracterizarea cinetică a etapelor de descompunere care preced și condiționează procesul de formare a produșilor finali.

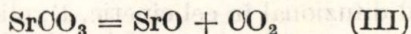
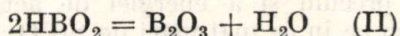
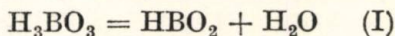
Aparatură și substanțe utilizate

S-a folosit H_3BO_3 și $SrCO_3$ Merk p.a. Studiul interacției acidului boric și carbonatului de stronțiu s-a efectuat în condițiile încălzirii amestecului reactant, în atmosferă statică de aer, cu viteza de $10^\circ C/min$, pînă la temperatura de $1000^\circ C$, obținîndu-se un oxid dublu de tipul $B_2O_3 \cdot SrO$. Pentru descompunerea $SrCO_3$ pur a fost necesar să se recurgă la un program de încălzire pînă la $1500^\circ C$.

Curbele de analiză termică au fost înregistrate cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapesta tip Paulik, Paulik, Erdey studiul roentgenografic s-a realizat cu ajutorul unui difractometru Philips.

Rezultate și discuții

În figura 1 sînt prezentate curbele termogravimetrice (TG) corespunzătoare descompunerii: a) H_3BO_3 ; b) $SrCO_3$ și c) amestecului $H_3BO_3 - SrCO_3$ 50 % (procente de masă). Se indică atît temperatura cît și compoziția fazelor corespunzătoare fiecărei etape. Procesele de descompunere



Manuscris predat redacției la data de 18 ianuarie 1980.

* Șef de lucrări dr. Catedra Chimie fizică; Student an V.

Curba termogravimetrică (c) arată că, în amestecul $H_3BO_3 - SrCO_3$, descompunerea termică a acidului boric are loc de asemenea în două etape, cu deosebirea că ambele etape încep la temperaturi mai scăzute. Acest efect de scădere a temperaturii inițiale de descompunere, în probele

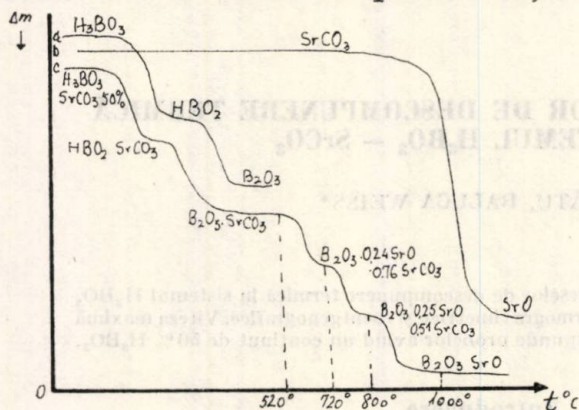


Fig. 1. Curbele termogravimetrice corespunzătoare descompunerii :

- a) H_3BPO_3 ;
- b) $SrCO_3$;
- c) $H_3BO_3 - SrCO_3$ 50%.

ziția : 0,24 SrO , 1 B_2O_3 ; 0,76 $SrCO_3$ și 0,25 SrO ; 1 B_2O_3 ; 0,51 $SrCO_3$. (raport molar). Analiză roentgenografică a fazelor obținute prin întreruperea procesului de încălzire la 720° a pus în evidență maximele de difracție ale oxidului și carbonatului de stronțiu. Maximul de difracție înregistrat la unghiul $2\theta = 25,2^\circ$ se poate atribui unei faze noi în curs de formare.

Dimpotrivă, amestecul de faze corespunzător temperaturii de $800^\circ C$ nu este cristalin.

Analiza cinetică a curbelor termogravimetrice s-a făcut cu ajutorul metodei integrale, propuse de Coats și Redfern /4/. Valorile optime ale parametrilor cinetici au fost stabilite cu ajutorul unui program Fortran. Funcția de conversie s-a calculat prin iterații /5/ variind valoarea ordinului de reacție între 0 și 1 cu pasul 0,05.

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Se indică de asemenea, compoziția probei, temperatura inițială, precum și temperatura la care se înregistrează viteza maximă a proceselor I, II și III. Datele cinetice referitoare la descompunerea $SrCO_3$ au fost evaluate prin prelucrarea porțiunii inițiale a curbei TG, deoarece în această etapă cinetica procesului nu este afectată de prezența fazelor intermediare.

Creșterea ordinului de reacție, precum și a energiei de activare arată că, în prezența unor cantități din ce în ce mai mari de $SrCO_3$, descompunerea H_3BO_3 trece din domeniul difuzional în cel cinetic. Explicația constă în aceea că H_3BO_3 migrează pe suprafața granulelor de $SrCO_3$ unde se descompune. O indicație în acest sens o constituie faptul că, după încălzire la $100^\circ C$, timp de 30 minute, intensitatea maximului de difracție

care conțin amestec binar, se manifestă mai pregnant în cazul $SrCO_3$. Observații similare au fost făcute și în cazul sistemelor $AgCO_3 - CdCO_3$ /1/, $BaCO_3 - ZrO_2$ /2/ și $Fe_2O_3 - SrCO_3$ /3/. Astfel, $SrCO_3$ se descompune cu viteză măsurabilă începînd de la $800^\circ C$, pe cînd în amestecul $SrCO_3 - H_3BO_3$ 50 % procesul începe la $520^\circ C$. O altă observație care se poate face constă în aceea că, în prezența H_3BO_3 , descompunerea termică a $SrCO_3$, are loc cu formarea, la temperaturile de 720° și $800^\circ C$, a fazelor intermediare avînd compo-

Tabelul 1

Variația parametrilor cinetici și a temperaturilor caracteristice corespunzătoare proceselor I, II și III, în funcție de compoziția amestecului $H_3BO_3 - SrCO_3$

Compoziție H_3BO_3 %	$T_{(inițială)}$ (°C)			$T_{(vîrf)}$ (°C)			n			E (kcal/mol) $\pm 0,5$			Z(min ⁻¹)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
100	100	200	—	170	220	—	0,00	0,00	—	13,2	8,1	—	$2,3 \cdot 10^7$	0,42	—
75	100	160	580	145	170	695	0,70	1,00	0,60	21,7	39	37,7	$2,9 \cdot 10^{10}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	$9,7 \cdot 10^4$
50	100	160	580	145	175	706	0,75	0,75	0,00	25,2	21,8	32,6	$2,7 \cdot 10^{11}$	$8,6 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^5$
25	85	125	720	112,5	155	740	0,70	0,70	0,00	25,2	20,5	42,6	$2,4 \cdot 10^{16}$	$9,8 \cdot 10^5$	$4,10^6$
0	—	—	800	—	—	1200	—	—	1,00	—	—	34,8	—	—	$5,3 \cdot 10^4$

al $SrCO_3$, localizat la $2\theta = 25,2^\circ$, scade cu 80 % în raport cu proba necalcinată.

Se observă că parametrii cinetici prezintă o valoare maximă pentru o anumită compoziție a probei, ceea ce arată că adaosul inert modifică cinetica, acționind în sens opus asupra unor etape ale descompunerii termice, ca de ex. procesul de nucleație, transportul de masă și căldură, precum și apariția noilor faze. Astfel, creșterea energiei de activare a procesului III atunci cînd în probă se adaugă 25 % H_3BO_3 se poate explica prin faptul că topitura viscoasă de B_2O_3 opune o rezistență considerabilă față de procesul de eliminare prin difuzie a CO_2 , ceea ce conduce la creșterea presiunii parțiale P_{CO_2} și în consecință, la creșterea energiei aparente de activare.

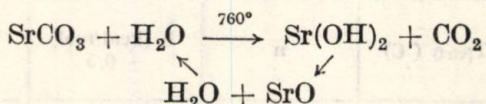
Prodan și Pavliucenko [6] au arătat că între energia aparentă de activare E_a și căldura de reacție Q , pentru descompunerea carbonaților, se poate stabili relația :

$$E_a = E + \lambda + mQ \frac{P_0^m}{P_0^m - P^m}$$

în care : E — energia de activare reală,
 λ — căldura de adsorbție a CO_2 , pe oxidul rezultat din reacție,
 P, P_0 — presiunea parțială, respectiv presiunea de echilibru a CO_2 .

Se observă că o creștere a presiunii parțiale a bioxidului de carbon, datorită rezistenței la difuzie a topiturii de B_2CO_3 , conduce la o valoare mai mare a energiei de activare aparentă, întrucît crește ponderea ultimului termen din ecuația precedentă.

Creșterea în continuare a proporției de H_3BO_3 conduce la acumularea unor cantități apreciabile de apă, rezultate în urma proceselor I și II. Urmele de apă pot accelera viteza de descompunere a carbonatului potrivit următorului mecanism de hidroliză:



Deoarece $Sr(OH)_2$ prezintă o stabilitate termică mai scăzută decât $SrCO_3$, aceasta se reflectă, în datele cinetice, prin scăderea energiei de activare, atunci când proporția de H_3BO_3 depășește 25%.

Concluzii

1) În sistemul binar $H_3BO_3 - SrCO_3$, cinetica descompunerii unuia din componenți este influențată de prezența celuilalt.

2) Viteza maximă de descompunere a $SrCO_3$ se înregistrează pentru adaosuri de H_3BO_3 în proporție de 50%. În astfel de sisteme, procesul descompunerii carbonatului se poate realiza în condiții avantajoase din punct de vedere energetic, deoarece viteza maximă corespunde temperaturii de $706^\circ C$. Pentru a asigura o viteză de descompunere similară, carbonatul pur trebuie să fie încălzit la $1200^\circ C$.

3) Existența unei compoziții optime a amestecului $H_3BO_3 - SrCO_3$, pentru care viteza de descompunere a carbonatului prezintă valoarea maximă se explică prin faptul că adaosurile acționează în sens diferit, frînând sau accelerând unele procese intermediare ca: nucleația, transportul de masă și căldură, precum și apariția noilor faze.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Pannetier, D. Fătu, Rev. Roumaine Chim., 17, 1805 (1972).
2. E. Segal, R. Weiss, D. Fătu, Revista de Chimie, 29, 533 (1978).
3. D. Fătu și R. Weiss, Buletinul I.P.B. XLI, 4, 43 (1979).
4. A. W. Coats, P. J. Redfern, Nature, 21, 68 (1964).
5. V. Marcu, E. Segal, Revista de Chimie, 28, 33 (1977).
6. E. A. Prodan, M. M. Pavliucenko, S. A. Prodan, „Zaonomernosti topohimiceshikh reaktsii” Izdatelstvo, „Nauka i tehnika”, Minsk, 1976, p. 21.

Cinétique des processus de décomposition thermique dans le système $H_3BO_3 - SrCO_3$

On a étudié la cinétique de la décomposition thermique du système $H_3BO_3 - SrCO_3$, en utilisant des méthodes thermogravimétriques et radiocristallographiques. La vitesse maximale de décomposition correspond aux échantillons contenant 50% H_3BO_3 .

C.Z. : 541.6 :547.562
539.153

STRUCTURA ELECTRONICĂ A UNOR AMINODIFENILETERI

C. BENDIC, LILIANA CIUREA, V. EM. SAHINI*

Spectrele de absorbție în UV ale 4-amino-, 4-amino-2-clor- și 4-amino-2,4'-diclor-difenileterului sînt interpretate pe baza calculelor SCF—CI. Se discută influența substituenților asupra structurii electronice a acestor compuși.

Studiul proprietăților fizico-chimice ale difenileterilor substituiți și corelarea acestora cu structura lor electronică prezintă un interes deosebit atât teoretic, cît și practic, datorat activității lor fiziologice specifice.

În această lucrare sînt studiate spectrele electronice ale următorilor derivați ai difenileterului: 4-amino-, 2-clor-4-amino- și 2,4'-diclor-4-amino-difenileter.

Spre deosebire de difenileter, pentru care există în literatură o serie de indicații experimentale și teoretice [1—5], derivații săi substituiți nu au fost studiați. Structura electronică a 4-amino-difenileterilor substituiți, precum și rezultatele calculelor OM sînt discutate comparativ cu cele obținute pentru difenileter.

Parte experimentală și calcule OM

Spectrele electronice ale compușilor studiați au fost înregistrate în soluții de n-heptan la un spectrofotometru SPECORD UV—VIS.

Calculele OM pentru difenileter și derivații săi substituiți cu grupări amino și clor au fost efectuate prin metoda SCF—CI în aproximația PPP, utilizînd un program scris în limbaj Fortran IV [6]. Parametrii utilizați au fost propuși de Bailey [7] și Ford [8] și sînt trecuți în tabelul 1 împreună cu distanțele interatomice. În lipsa unor date cristalografice moleculele au fost considerate plane, cu toate unghiurile de valență de 120° . Calculele au fost efectuate pentru două structuri limită corespunzătoare substituției în poziția 2 sau 6 (fig. 1).

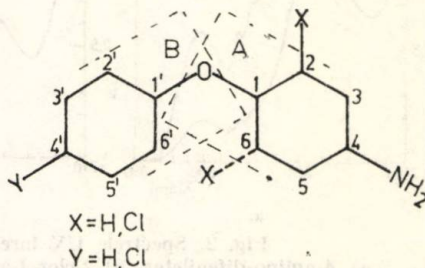


Fig. 1. Modelul teoretic al aminodifenileterilor substituiți.

Manuscris predat redacției la data de 11 februarie 1980.

* Asistent ; Șef lucrări dr ; Prof. dr. doc. Catedra de Chimie fizică.

Tabelul 1

Parametri SCF și distanțe interatomice

Atom	I_{μ} (eV)	$\gamma_{\mu\mu}$ (eV)	$\mu - \nu$	$\beta_{\mu\nu}$ (eV)	$r_{\mu\nu}$ (Å)
$\dot{C}$	11,16	11,13	C - C	-2,39	1,40
$\dot{O}$	17,70	15,23	N - O	-3,00	1,21
$\ddot{O}$	30,07	19,24	C - O	-2,50	1,36
$\ddot{N}$	25,73	16,75	C - N	-2,30	1,38
$\ddot{Cl}$	24,37	13,00	C - Cl	-2,20	1,70

Rezultate și discuții

Spectrele electronice ale aminodifenileterilor studiați, înregistrate în regiunea 210–350 nm, sînt prezentate în fig. 2.

Din examinarea spectrelor din această figură rezultă că aminodifenileterii substituiți prezintă în acest domeniu trei benzi de absorbție în jur de 244 nm, 280 nm și 303 nm. Banda situată la 280 nm prezintă o structură vibrațională similară benzii difenileterului [1]. Spectrele UV ale compușilor studiați sînt asemănătoare, banda situată la 280 nm prezentînd un slab efect hipocrom la introducerea clorului în poziția 2 și unul batocrom la introducerea substituenților în poziția 4'.

Datorită acestui ultim efect, în spectrul 2,4'-diclor-4-amino-difenileterului se poate observa și cea de-a treia componentă vibrațională a benzii, acoperită în ceilalți compuși de banda de la 244 nm.

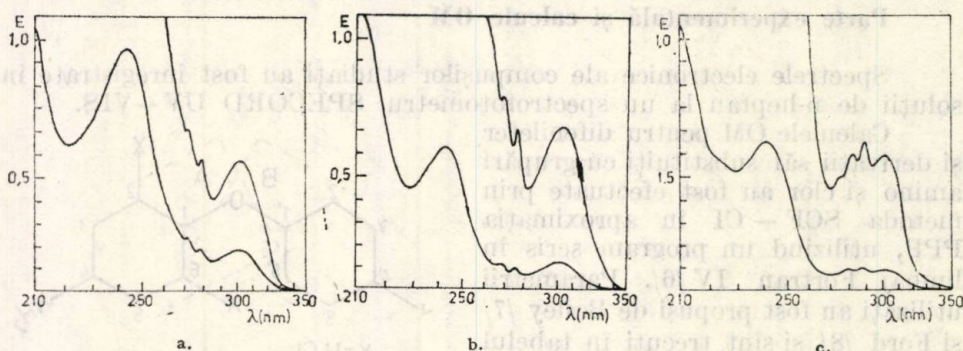


Fig. 2. Spectrele UV înregistrate la 2 concentrații diferite :
a) 4-amino-difenileter, b) 2-clor-4-amino-difenileter și c) 2,4'-diclor-4-amino-difenilete

În fig. 3 este prezentat comparativ spectrul UV al 4-amino-difenileterului cu cel al fenolului și al p-anisidinei. Din această figură se observă că spectrul 4-amino-difenileterului prezintă benzi caracteristice anilinei parasubstituite (benzile de la 244 nm și 303 nm) și o bandă similară benzii structurate a fenolului, care apare și în spectrul difenileterului (banda de la 280 nm). Există o similitudine perfectă între spectrul fenolului și cel al

difenileterului, care este considerată în literatură ca o dovadă a slabei conjugări între cicluri prin puntea de oxigen [3].

În consecință, spectrul 4-amino-difenileterului poate fi privit ca rezultat al unor tranziții care să afecteze fie restul p-anisidinic (regiunea A din fig. 1), fie restul fenolic (regiunea B din fig. 1). Similar, spectrul difenileterului poate fi considerat ca rezultat al unor tranziții ce implică numai resturi fenolice. La o concluzie similară se ajunge din interpretarea rezultatelor teoretice prezentate în tabelele 2 și 3 precum și din figurile 4 și 5.

Din analiza datelor experimentale și a celor teoretice obținute pentru cele două structuri limită luate în considerare a rezultat o mai bună concordanță pentru structura cu substituția în poziția 2, ce corespunde unei structuri fără împiedicare sterică.

În tabelul 2 sînt trecute comparativ valorile experimentale și cele calculate ale energiilor tranzițiilor și ponderea configurațiilor monoexcitate care contribuie majoritar la aceste tranziții.

În diagramele din figurile 4 și 5 este prezentată localizarea orbitalilor moleculari pentru tranzițiile cu cea mai mare pondere la stările excitate ale difenileterului și 4-amino-difenileterului.

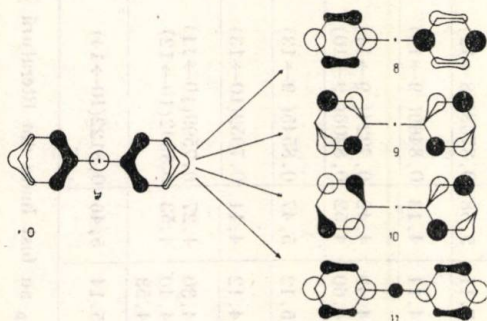


Fig. 4. Proprietăți nodale ale ultimei OM ocupate și primelor OM excitate pentru difenileter.

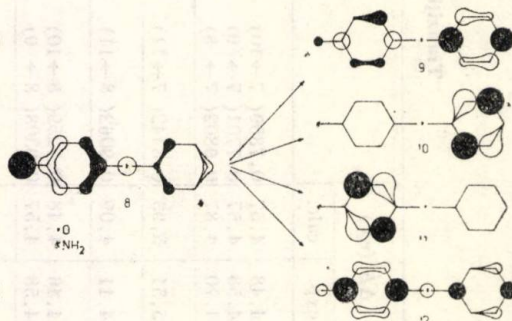


Fig. 5. Proprietăți nodale ale ultimei OM ocupate și primelor OM excitate pentru 4-amino-difenileter.

În tabelul 3 sînt prezentate densitățile de sarcină SCF din starea fundamentală, precum și cele CI din stările excitate ale compușilor studiați.

Din examinarea rezultatelor teoretice obținute din calculele SCF—CI (tabelul 2) se constată o bună concordanță cu datele experimentale.

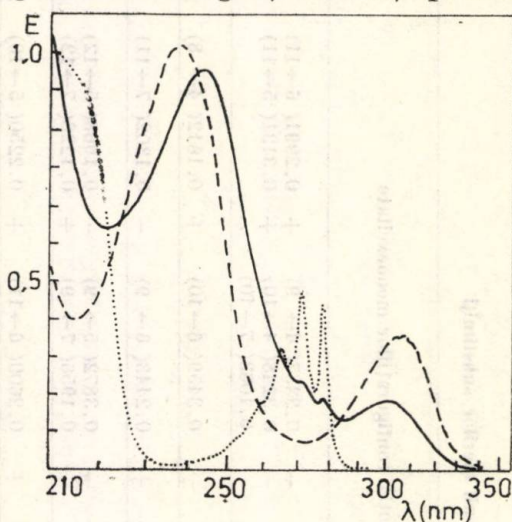


Fig. 3. Spectrele UV ale : — 4-amino-difenileter, ... fenol, — — — p-anisidină.

Tranzițiile electronice ale difenil eterilor substituiți

Compus	ΔE (eV)		Contribuția configurațiilor monoexcitate							
	exp.	calc.								
Difenileter *	4,48	4,57	0,7859(7→10)	—	0,4170(5→ 8)	—	0,3387(4→ 9)	+	0,2991(6→11)	...
	4,58	4,57	0,7701(7→ 9)	—	0,4495(6→ 8)	—	0,3248(4→10)	+	0,3131(5→11)	...
	4,70	4,87	0,9802(7→ 8)	+	0,1162(4→11)	—	0,1063(7→10)	...		
	5,51	5,93	0,8442(7→11)	—	0,3500(5→ 9)	—	0,3459(6→10)	+	0,1612(4→ 8)	...
4-amino-difenileter	4,11	4,09	0,9062(8→11)	—	0,2664(6→12)	+	0,2443(6→ 9)	—	0,1302(7→11)	...
	4,46	4,48	0,7259(8→10)	+	0,4974(7→10)	—	0,3872(5→ 9)	—	0,1968(5→12)	...
	4,58	4,57	0,9308(8→ 9)	—	0,2096(8→12)	+	0,1956(7→ 9)	+	0,1228(7→12)	...
	5,11	5,58	0,8708(8→12)	+	0,2937(7→ 9)	+	0,2600(6→11)	+	0,2250(5→10)	...
2-clor-4-amino-difenileter	4,11	4,13	0,8469(9→12)	+	0,3147(9→10)	—	0,2359(8→13)	+	0,2056(8→10)	...
	4,49	4,42	0,7224(9→11)	+	0,3860(7→11)	+	0,2905(9→10)	+	0,2054(9→11)	...
	4,60	4,52	0,8206(9→10)	—	0,3367(9→11)	—	0,3116(9→12)	—	0,2105(9→13)	...
	5,12	5,47	0,8545(9→13)	+	0,3489(8→12)	+	0,1708(9→10)	—	0,1688(7→12)	...
2,4'-diclor-4-amino-difenileter	4,12	4,11	0,7952(10→13)	+	0,4109(10→12)	—	0,2643(8→14)	+	0,2389(8→12)	...
	4,30	4,27	0,7599(10→11)	+	0,4452(9→11)	—	0,3222(7→12)	—	0,1954(7→14)	...
	4,40	4,53	0,8342(10→12)	—	0,4049(10→13)	—	0,2224(10→11)	—	0,1493(10→14)	...
	5,14	5,46	0,8122(10→14)	+	0,3482(9→12)	+	0,3830(8→13)	+	0,2045(7→11)	...

* Valorile ΔE_{exp} au fost luate din literatură /1/

Tabelul 3

Densități de sareină

Atom	Difenileter			4-amino-difenileter			
	q _f	q _{ex}		q _f	q _{ex}		
		I	II		I	II	III
0	1,790	1,677 1,740 1,648	1,650	1,793	1,716	1,627 1,639	1,731
1	0,997	1,050 1,024 0,937	0,938	0,993	0,993	0,976 1,130	1,094
2	1,053	1,032 1,033 1,088	1,086	1,057	1,043	1,124 1,068	1,035
3	0,993	1,007 1,007 1,075	1,075	0,995	0,995	1,160 1,013	1,034
4	1,024	1,041 1,035 0,927	0,929	1,029	1,015	0,956 1,106	1,122
5	0,991	1,006 1,004 1,072	1,068	0,993	0,993	1,136 1,031	1,042
6	1,047	1,025 1,026 1,078	1,079	1,048	1,032	1,140 1,027	1,025
1'	0,997	1,050 1,024 0,937	0,938	1,037	0,952	0,999 1,087	1,066
2'	1,053	1,032 1,033 1,088	1,086	1,044	1,198	1,005 1,050	1,027
3'	0,993	1,007 1,007 1,075	1,075	1,066	1,174	1,054 1,022	1,038
4'	1,024	1,041 1,035 0,927	0,929	1,009	0,960	0,971 1,075	1,075
5'	0,991	1,006 1,004 1,072	1,069	1,064	1,168	1,056 1,033	1,034
6'	1,047	1,025 1,026 1,078	1,079	1,037	1,193	0,989 1,035	1,012
N(4-)				1,834	1,569	1,808 1,684	1,663

Tabelul 3 (continuare)

Atom	2-clor-4-amino-difenileter				2,4'-diclor-4-amino-difenileter			
	Q _f	Q _{ex}			Q _f	Q _{ex}		
		I	II	III		I	II	III
0	1,797	1,714	1,624 1,648	1,738	1,800	1,709	1,661 1,659	1,738
1	0,992	1,002	0,978 1,143	1,087	1,014	1,019	0,969 1,134	1,095
2	1,060	1,047	1,162 1,054	1,042	1,055	1,039	1,182 1,054	1,040
3	0,996	0,999	1,164 1,030	1,034	1,038	1,041	1,176 1,049	1,056
4	1,031	1,024	0,958 1,122	1,121	1,002	0,993	0,925 1,079	1,082
5	0,993	0,994	1,163 1,023	1,039	1,035	1,034	1,180 1,043	1,057
6	1,048	1,034	1,136 1,048	1,026	1,043	1,031	1,150 1,049	1,025
1'	1,074	0,989	1,012 1,063	1,074	1,070	0,987	1,039 1,094	1,087
2'	1,013	1,092	0,972 1,078	0,997	1,015	1,098	0,985 1,084	1,007
3'	1,110	1,244	1,102 1,064	1,092	1,110	1,250	1,107 1,071	1,095
4'	1,004	0,981	0,963 1,054	1,074	1,007	0,979	0,979 1,075	1,077
5'	1,087	1,117	1,071 1,079	1,064	1,087	1,128	1,076 1,088	1,083
6'	1,034	1,260	0,982 0,992	1,046	1,035	1,259	1,002 1,002	1,053
N(4-)	1,834	1,617	1,804 1,688	1,689	1,836	1,627	1,812 1,701	1,732
Cl(2-)	1,926	1,887	1,908 1,915	1,878	1,926	1,889	1,915 1,918	1,882
Cl(4'-)					1,924	1,919	1,843 1,899	1,899

Tranziția similară celei de 5,93 eV, corespunzătoare difenileterului, este situată în derivații săi substituiți în afara domeniului studiat, motiv pentru care nu a mai fost trecut în tabel. Banda de la aproximativ 280 nm poate fi atribuită la trei tranziții electronice (4,57 eV, 4,57 eV și 4,87 eV) în cazul difenileterului și a numai două tranziții electronice în cazul derivaților săi substituiți. Deplasarea batocromă a acestei benzi ca urmare a influenței substituenților este reprodusă de calculele SCF—CI.

Din compararea diagramelor din figurile 4 și 5 rezultă că la cele două tranziții ($8 \rightarrow 9$) și ($8 \rightarrow 10$), cu ponderea cea mai mare la cele două stări electronice excitate ale aminodifenileterilor, participă orbitali moleculari cu aceleași proprietăți nodale ca cele ale difenileterului, tranziția $8 \rightarrow 10$ implicând un orbital molecular localizat numai pe restul fenolic.

Din tabelul 3 și diagramele din figurile 4 și 5 rezultă că aceste tranziții sînt însoțite de un transfer de sarcină de la oxigenul eteric fie pe ambele cicluri, fie pe ciclul nesubstituit.

După cum se poate vedea din tabelul 2 toți aminodifenileterii prezintă două tranziții noi față de difenileter (4, 11 eV și 5, 12 eV). Configurațiilor monoexcitate cu ponderea cea mai mare la aceste două tranziții ($8 \rightarrow 11$ și $8 \rightarrow 12$ în cazul 4-amino-difenileterului) le corespund orbitali cu proprietăți nodale ce nu-și găsesc corespondent în cazul difenileterului (fig. 4 și 5). De asemenea aceste tranziții sînt însoțite de un transfer pronunțat de sarcină de pe azot pe ciclu, după cum se poate constata și din tabelul 3. La tranziția $8 \rightarrow 11$ este implicat orbitalul molecular ce este localizat numai pe ciclul aminosubstituit, fapt reflectat în puternicul caracter de transfer de sarcină al primei benzi.

Concluziile obținute pe baza comparării spectrului 4-amino-difenileterului cu cel al difenileterului pot fi extinse și la ceilalți compuși, dat fiind similitudinea spectrelor lor de absorbție (fig. 2).

Din compararea datelor prezentate în tabelul 3 se observă că distribuția densității de sarcină pe ciclul nesubstituit este similară difenileterului, iar introducerea clorului în poziția 4' nu modifică distribuția de sarcină pe ciclul aminosubstituit. Totodată prezența clorului în poziția 2 micșorează caracterul de transfer de sarcină a primei tranziții.

Mulțumim colectivului de sinteză al Institutului ICCF-București, care ne-a pus la dispoziție derivații clorurați ai aminodifenileterului.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Itier, A. Casadevall, Bull. Soc. chim. France, 7, 2355 (1969).
2. A. Cerniani, R. Paserini, G. Ricchi, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna, 12, 114 (1954).
3. S. Trovato, F. Zuccarello, G. Favini, Gazz. chim. Ital., 103, 709 (1973).
4. T. Tyutyulkov, R. Vodenicharov, Dokl. Bolgar. Akad. Nauk, Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 20, 795 (1967).
5. L. I. Lagutscia, V. I. Danilova, J. Struct. Chim., 6, 591 (1965).
6. C. Bendic, Mihaela Hillebrand, V. E. Sahini, Rev. Roumaine Chim., 23, 3 (1978).
7. M. L. Bailey, Theor. Chim. Acta, 13, 56 (1969).
8. B. Ford, Theor. Chim. Acta, 10, 342 (1968).

Electronic Structure of Some Aminodiphenylethers

The UV absorption spectra of 4-amino, 4-amino-2-chloro and 4-amino-2,4'-dichloro-diphenylether were interpreted using SCF—CI method. On the basis of the electronic structure of these compounds as compared to diphenylether the substituent effect was discussed.

C.Z. : 669.234.04
669.22.04

DETERMINAREA PALADIULUI ȘI ARGINTULUI DIN ALIAJE DE TIP PALIAG CU 1-(p-NITROFENIL), 3-(p'-FENIL SULFONAT DE SODIU)-TRIAZEN

A. F. DĂNEȚ, ANGELA MATEESCU, D. CRUCERU, F. BODO*

Ionii de paladiu (II) și argint (I) formează cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenil-sulfonat de sodiu)-triazen, în mediu de urotropină și respectiv acetat de sodiu, complecși stabili cu raportul de combinare Pd (II)/ reactiv de 1/1 și 1/2 și Ag (I)/ reactiv de 1/1. Reactivul are un maxim de absorbție la 394 nm, complexul de paladiu la 440 nm și complexul de argint la 450 nm. Coeficientul molar de absorbție optică al complexului de paladiu la 452 nm este de $2,74 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ și al complexului de argint, la 455 nm, este de $7,07 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La determinarea paladiului interferează Ag (I) și Hg (II), iar la determinarea argintului Pd (II) și Hg (II). În ambele cazuri interferează ionii ce precipită sau formează complecși foarte stabili cu paladiul și argintul. Reactivul a fost aplicat la determinarea paladiului și argintului din aliaje de tip paliag.

Aliajele de tip paliag pot suplini cu bune rezultate aurul în lucrările dentare. În compoziția acestor aliaje intră în principal argintul și paladiul, cantități mici de aur, precum și o serie de alte metale : zinc, cupru, cadmiu, staniu, calciu, magneziu, a căror cantitate depinde de tipul aliajului și este în general mică.

Deși în literatura de specialitate sînt descrise foarte multe metode pentru determinarea paladiului și argintului, totuși numai o parte dintre ele îndeplinesc condițiile necesare pentru a putea fi aplicate în practică. Dintre toate acestea putem cita, în cazul paladiului determinările gravimetrice cu dimetilglioximă [1, 2] și indan- 1,2-dioximă [3], spectrofotometrice cu 2-nitrozo-1-naftol [4] și 1-(2-piridil-azo)-2-naftol [5], potențio-metric cu iodură [6] și prin absorbție atomică [7], iar în cazul argintului determinarea electrogravimetrică [8], sau spectrofotometrică cu ditionă [9].

Deși aceste metode pot fi aplicate la analiza aliajelor de tip paliag totuși considerăm că unele din acestea prezintă deficiențe, fie datorită faptului că sînt laborioase (cele gravimetrice) fie pentru că necesită o aparatură mai scumpă sau pot prezenta unele interferențe.

În această lucrare prezentăm un studiu al reacției paladiului și argintului cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenil sulfonat de sodiu)-triazen, reactiv a cărui sinteză și caracterizare este prezentată în lucrarea [10], unde a fost aplicată la determinarea mercurului.

Manuscris predat redacției la data de 6 noiembrie 1979

* Asist. dr., Catedra Chimie analitică ; Asist., Catedra Chimie anorganică

Șef lucrări dr., Catedra Chimie analitică

Parte experimentală

Reactivi și aparate

— Soluție de 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenil sulfonat de sodiu)-triazen 0,1 % în amestec alcool-apă, 60—40.

— Soluție de clorură de paladiu cu titrul de 100 $\mu\text{g Pd(II)/cm}^3$ în 0,1 N acid clorhidric, preparată prin dizolvarea cantității corespunzătoare de clorură de paladiu în soluție de acid clorhidric și al cărui titru a fost verificat gravimetric prin metoda cu dimetilglioximă.

— Soluție de azotat de argint cu titrul de 200 $\mu\text{g Ag (I) cm}^3$ preparată prin dizolvarea cantității corespunzătoare de azotat de argint în apă bidistilată.

— Soluție 10 % de urotropină în apă

— Soluție de acetat de sodiu 0,5 M

— Soluții cu titru cunoscut de azotați de plumb, cobalt, nichel, cadmiu, cupru, zinc, magneziu și calciu, sulfat dublu de aluminiu și potasiu, clorură aurică și clorură mercurică.

Spectrele de absorbție optică au fost trasate cu spectrofotometrul Specord Carl Zeiss Jena, iar măsurătorile de absorbție optică la lungime de undă fixă s-au efectuat cu spectrofotometrul VSU—2G, Carl Zeiss Jena. În general s-a lucrat cu cuve de 1 cm cu excepția cazurilor când se fac alte mențiuni.

Determinările de pH s-au efectuat cu pH-metrul Tacussel, tip TS 60/N—1.

Modul de lucru

Pentru determinarea paladiului, se introduce: 1 cm^3 soluție urotropină 10 %, soluția de analizat, de clorură, azotat sau perclorat de paladiu cu un conținut de paladiu cuprins între 4 și 100 $\mu\text{g Pd(II)}$ și 1,5 cm^3 reactiv. Se aduce balonul cotelat la semn cu apă distilată, se omogenizează și se citește absorbția optică după 30 minute, timp necesar pentru stabilizarea culorii. Absorbția optică se măsoară față de o probă ce nu conține paladiu.

Pentru determinarea argintului, se introduce în baloane cotate de 25 cm^3 : 1 cm^3 soluție de acetat de sodiu 0,5 M, soluția de analizat, de azotat de argint, cu un conținut de argint cuprins între 20 și 300 $\mu\text{g Ag}$, 0,7 ml alcool și 3 ml reactiv. Se aduce balonul cotelat la semn cu apă distilată, se omogenizează și se citește absorbția optică după 30 minute, față de o probă ce nu conține argint.

Rezultate și discuții

Reacția ionilor de paladiu și argint cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenil-sulfonat de sodiu)-triazen.

În fig. 1 se prezintă spectrele de absorbție electronică ale reactivului și complexului de paladiu format în mediu de urotropină. Reactivul are un maxim de absorbție la 394 nm, iar complexul de paladiu la 440 nm.

Măsurătorile de absorbție optică pentru determinarea paladiului s-au efectuat la 452 nm.

În fig. 2 se prezintă curbele Job [11] pentru soluții izomolare de reactiv și paladiu. Putem constata că în mediu de urotropină se formează compuși cu raportul de combinare Pd(II)/reactiv de 1/1. Considerăm că

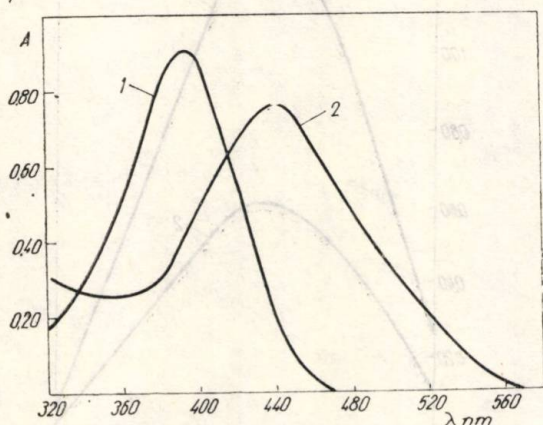


Fig. 1. Spectrul de absorbție optică al unei soluții $5,78 \cdot 10^{-5}$ M reactiv (curba 1) și al unei soluții ce conține aceeași cantitate de reactiv și o cantitate de paladiu (II) corespunzătoare unui raport Pd(II)/reactiv 1/1 (curba 2).

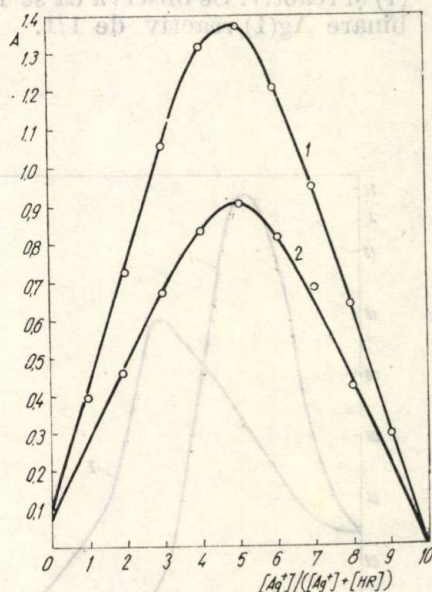


Fig. 2. Curbele Job obținute la 454 nm pentru concentrații de Pd (II) + reactiv de $9,36 \cdot 10^{-5}$ M (curba 1) și $4,68 \cdot 10^{-5}$ M (curba 2).

se formează și compuși cu raportul de combinare 1/2 ținând seama de aspectul părții din stînga a curbei Job.

Absorbția optică a complexului este constantă între pH 5,8–8. Se obține o dependență liniară a absorbției optice în funcție de concentrația de paladiu, în domeniul $0,16-4 \mu\text{g Pd(II)/cm}^3$. Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea $2,74 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Absorbția optică a probelor este stabilă mai mult de o oră.

Dintr-un număr de 10 ioni studiați, numai ionul de mercur (II) și argint (I) interferează formînd un complex colorat cu reactivul. Pentru o eroare de maximum 3% în evaluarea concentrației de paladiu, raportul ion/Pd (II) maxim admis este pentru Pb(II) 5, Co (II) 1, Cd(II) 3, Al (III) 4, Cu(II) 2, Zn(II) 10, Au(III) 1 și Pt(IV) 3. Acești ioni nu formează în mediu de reacție complecși colorați cu reactivul, însă prin precipitatele pe care le formează cu urotropină pot da naștere la erori.

În fig. 3 se prezintă aspectele de absorbție ale reactivului și complexului de argint format în mediu de acetat de sodiu și 10% alcool. Reactivul are un maxim de absorbție la 394 nm iar complexul de argint la

450 nm. Măsurătorile de absorbție optică pentru determinarea argintului s-au făcut la 455 nm. S-a lucrat în mediu de 0,02 M acetat de sodiu și 10 % alcool (alcoolul are rolul de a menține în soluție complexul de argint format).

În fig. 4 se prezintă curbele Job pentru soluții izomolare de argint (I) și reactiv. Se observă că se formează un compus cu raportul de combinare Ag(I)/reactiv de 1/1.

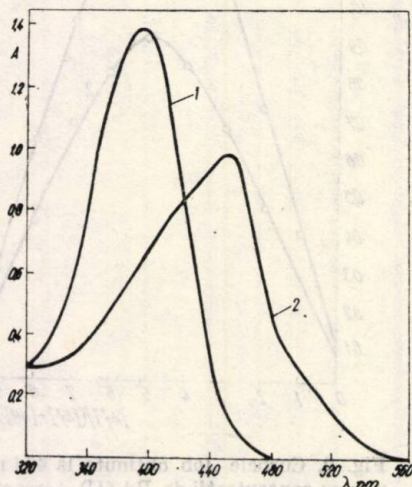


Fig. 3. Spectrul de absorbție optică al unei soluții $8,67 \cdot 10^{-4}$ M reactiv (curba 1) și al unei soluții ce conține aceeași cantitate de reactiv și o cantitate de argint (I) corespunzătoare unui raport Ag(I)/reactiv de 4/1.

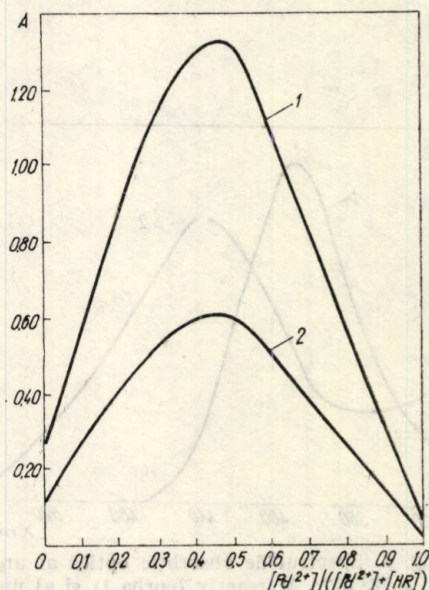


Fig. 4. Curbele Job obținute la 455 nm pentru concentrații de Ag(I) + reactiv de $1,743 \cdot 10^{-4}$ M (curba 1) și $1,156 \cdot 10^{-4}$ M (curba 2).

Se obține o dependență liniară a absorbției optice a probelor în funcție de concentrația de argint (I) în domeniul $0,8 - 13 \mu g$ Ag(I)/ cm^3 . Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea $7,07 \cdot 10^3 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Absorbția optică a probelor este stabilă mai mult de o oră.

Nu interferează pînă la un raport ion /Ag(I) maxim admis indicat (eroare la determinarea argintului mai mică de 3%) următorii ioni: Co(II) 50, Zn(II) 100, Pb(II) 10, Ni (II) 100, Cd (II) 5 și de asemenea Cl^- 2.

Aducerea în soluție a aliajelor

Pentru aducerea în soluție a aliajelor, rezultate foarte bune se obțin cu o soluție 1/3 (în volume) de acid azotic concentrat și apă distilată. Dezagregarea aliajului se face la cald, pe baie de apă și durează aproximativ o oră. Aurul rămîne nedizolvat, în stare metalică, împreună cu staniul ce este transformat în acid metastatic. În soluție trec argintul și

paladiul împreună cu cuprul, zincul, cadmiul, calciul și magneziul sub formă de azotați. S-au dezagregat probe de aliaj de aproximativ 0,05 g. Aurul și acidul metastanic formați s-au separat prin filtrare.

Determinarea paladiului.

Deoarece argintul interferă la determinarea paladiului cu reactivul studiat de noi, s-a efectuat mai întâi o separare a acestuia prin precipitare sub formă de clorură de argint. Precipitarea s-a făcut cu o soluție de acid clorhidric diluat. Cu toate că paladiul nu precipită în mediu de acid clorhidric, totuși o mică parte din acesta poate fi antrenat pe precipitatul de clorură de argint format. Din acest motiv, după filtrarea precipitatului se face o dizolvare a acestuia în soluție de amoniac, apoi o nouă precipitare cu soluție de acid clorhidric.

Filtratele rezultate la spălarea clorurii de argint sint reunite și evaporate pe baie de nisip, atit în scopul concentrării, cit și în scopul îndepărtării excesului de acid azotic. Evaporarea se face pînă la reziduu umed și nu pînă la sec, pentru a se evita descompunerea termică a azotului de paladiu. Se adaugă acid azotic concentrat și se diluează cu apă distilată la balon cotat de 100 ml, astfel ca aciditatea finală să fie de aproximativ 0,2 M. Din acest balon se iau probe de 0,5 și 1 cm³ și se determină spectrofotometric paladiul prin metoda descrisă anterior.

În tabelul 1 se dau comparativ rezultatele determinării paladiului din aliaje de tip paliag spectrofotometric, cu reactivul studiat și gravimetric, cu dimetilgloximă.

Tabelul 1

Rezultate analitice ale determinării paladiului : spectrofotometrie cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenil sulfonat de sodiu) — triazen și gravimetrie cu dimetilgloximă.

Tipul aliajului	% de paladiu determinate cu reactivul propus	% paladiu determinate cu dimetilgloximă
I	22,13	22,31
	22,85	22,68
II	26,15	26,72
	26,65	26,43
III	17,63	17,90
	18,24	18,23

Determinarea argintului

Din soluția rezultată la dezagregarea aliajului, după diluare la aproximativ 100 cm³ se precipită paladiul cu 10 cm³ dintr-o soluție 1% de dimetilgloximă în alcool etilic. Concentrația în acid azotic a soluției nu trebuie să fie mai mare de 0,5 N. Precipitatul rezultat se filtrează și se spală cu apă distilată. Filtratul se evaporă pe baie de nisip aproape de sec și se tratează de două ori cu cite 1 cm³ acid azotic concentrat pentru distrugerea dimetilgloximei. Se diluează apoi cu apă distilată și se aduce la balon cotat de 100 cm³. Din balonul cotat se iau probe de 0,5 și 1 cm³ și se determină argintul prin metoda prezentată.

În tabelul 2 se dau comparativ, rezultatele determinării argintului din aliaje de tip paliag spectrofotometric, cu reactivul studiat și gravimetric, sub formă de clorură de argint.

Tabelul 2

Rezultate analitice ale determinării argintului : spectrofotometric cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenilsulfonat de sodiu)—triazen și gravimetric sub formă de AgCl.

Tipul aliajului	% de argint determinate cu reactivul propus	% de argint determinate gravimetric sub formă de clorură de argint
I	64,40	64,53
	65,01	65,83
II	69,25	69,10
	70,54	69,60
III	47,15	47,50
	47,75	47,56

Concluzii

Metodele propuse, de determinare ale paladiului și argintului permit determinarea acestor elemente din aliaje de tip paliag cu o reproductibilitate și selectivitate bună. Față de metodele gravimetrice de determinare, aceste metode se remarcă printr-o mai mare rapiditate, iar determinările se pot face pe cantități mai mici de probă, lucru important în cazul unor aliaje mai scumpe.

BIBLIOGRAFIE

1. Lott, P. F., Vitek, R. K., Cheng, K. L., *Analyt. Chim. Acta*, **19**, 1958, p. 323.
2. Kanner, L. J., Salesin, E. D., Gordon, L., *Talanta*, **7**, 1961, p. 288.
3. Bark, L. S., Brandon, D., *Talanta*, **14**, 1965, p. 781.
4. Ross, L. E., Kesser, G., Kucera, E. T., *Analyt. Chem.*, **32**, 1960, p. 1367.
5. Figurovskaya, V. N., Busev, A. I., Ivanov, V. M., *Zavod. Lab.*, **39**, 1973, p. 132.
6. Skvortsov, N. P., Mekhrynoskeva, L. I., Buzlanova, M. M., *Zavod. Lab.*, **32**, 1966, p. 808.
7. Erinc, G., Magee, R. J., *Analyt. Chim. Acta*, **31**, 197 (1964).
8. Diehl, H., Butler, J. P., *Analyst*, **77**, 1952, p. 268.
9. Friedeberg, H., *Analyt. Chem.*, **27**, 1955, p. 305.
10. Dăneț, A. F., Tiron, M., *Rev. Chim.*, **30**, 1979, p. 376.
11. Job, P., *Ann. Chim. (France)*, **10**, 1928, p. 113.

Determination of Palladium and Silver from Palliag Type Alloys 1-(p-Nitrophenyl), 3-(p'-Sodium Phenylsulphonate) -Triazene

The palladium (II) and silver (I) ions, in urotropine and respectively sodium acetate media, form stable complexes having combination ratios of 1/1 and 1/2, in the case of Pd (II)/ reagent and 1/1 in the case of Ag (I)/ reagent. The reagent has an absorption maximum at 394 nm, the palladium complex at 440 nm and the silver complex at 450 nm. The molar optical absorption coefficient at 452 nm for the palladium complex is $2.74 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and for the silver complex it is $7.07 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 455 nm. The Ag (I) and Hg (II) ions interfere during palladium determination and Pd (II) and Hg (II) ions during silver determination. In both cases the interfering ions are those which either precipitate or form very stable complexes with palladium and silver. The reagent was applied on determination of palladium and silver from palliag-type alloys.

C.Z.: 535.2

FOTOELECTROLIZA APEI ÎNTR-O CELULĂ CU ELECTROZI DE LUCRU, CONSTRUIȚI DIN OXID DE VANADIU SAU OXID DE WOLFRAM

DUMITRU COSTACHE*

În lucrarea de față se studiază efectul fotoelectrochimic al sistemului Pt/soluție electrolică/ electrozi de lucru, acești electrozi de lucru fiind formați din oxizi de vanadiu sau oxizi de wolfram. Se prezintă instalația de lucru, se măsoară fotocurentul, se interpretează rezultatele. Maximul intensității fotocurentului este în cazul celulei cu electrozi din oxizi de vanadiu la 3400 nm iar în cazul celulei cu electrozi din oxid de wolfram la 2800 nm. Se apreciază randamentul cuantic.

Folosirea energiei solare este o preocupare destul de veche a omenirii, activată în ultimii ani și de criza energetică, care a pus în fața oamenilor de știință problema ca această energie solară să nu mai rămână o sursă marginală. De la aplicații modeste, cum ar fi încălzirea serelor, climatizarea locuințelor, punerea în funcțiune a unor pompe pentru irigații, s-a trecut la utilizarea energiei solare prin captarea ei prin oglinzi și concentrarea asupra unor ținte mici care pot fi cuptoare pentru topirea metalelor, cazane producătoare de aburi sau conversia fotoelectrică. Prin aceasta din urmă se înțelege transformarea prin intermediul unui dispozitiv oarecare a radiațiilor luminoase în energie electrică. Acest fapt a fost posibil datorită folosirii materialelor semiconductoare.

Brattain și Garrett /1/ și ulterior Gerischer /2/ au arătat că germaniul poate fi folosit ca electrozi de lucru în celulele fotovoltaice iar japonezii Honda și Fujishima /3—5/ au găsit că electrodul format din TiO_2 monocristalin este electrochimic stabil și reacționează la iluminare descompunând apa în hidrogen și oxigen. A apărut astfel o posibilitate interesantă de transformare a energiei solare în energie chimică prin generarea în urma unor reacții de electrod a hidrogenului, care la rîndul său poate fi stocat și transportat servind drept combustibil.

Obiectivul lucrării de față a fost găsirea de materiale semiconductoare noi, dar nu atît de scumpe ca cele cunoscute pînă acum și folosirea acestor materiale la confecționarea de electrozi pentru studiul comportării lor fotoelectrochimice în celula Pt/soluție electrochimică apoasă/ electrod de lucru, studii efectuate în vederea unei eventuale folosiri a energiei solare prin transformarea ei în energie chimică.

Manuscris predat redacției la data de 14 noiembrie 1979.

* Conf. dr., Catedra Chimie fizică.

Cercetările au fost efectuate la Institutul de Chimie Fizică din Kernforschungsanlage — Julich (RFG) și datele prezentate acum sînt o continuare a celor comunicate în lucrarea [6].

Mod de lucru

Celula cu care s-a lucrat era construită în formă de H și avea trei electrozi: unul din platină (contraelectrod), unul din calomel (electrod de referință) și al treilea din materiale noi cu proprietăți semiconductoare (electrod de lucru), în montajul următor: electrodul de platină și cel de lucru (format din materiale semiconductoare) au fost plasate în serie cu o sursă de curent și cu un ampermetru, iar electrodul de calomel împreună cu un voltmetru este montat în paralel față de electrodul de lucru, așa cum rezultă din figura 1.

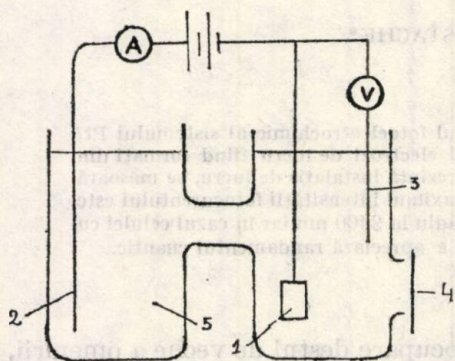


Fig. 1. — Schema fotocelulei.

1 — electrodul de lucru; 2 — electrodul de platină; 3 — electrodul de calomel; 4 — fereastră de cuarț; 5 — electrolit.

Astfel se măsoară curentul între electrodul de platină și cel format din materiale semiconductoare (electrod de lucru); pe de altă parte se măsoară potențialul între electrodul de calomel și electrodul de lucru. Celula are o fereastră din cuarț prin care se iluminează soluția.

Electrodul de lucru a fost preparat din plăcuțe metalice de vanadiu (V) sau wolfram (W) în suprafață de 1 cm² de care s-a sudat un fir de platină iar oxidarea s-a făcut în două moduri: prin procedeul descărcării electrice și prin oxidarea în flacără. În primul procedeu s-a folosit un rezonator care genera un amestec de ioni și atomi și împreună cu moleculele ce rămăneau neafectate acționa asupra plăcuțelor metalice. Schema aceasta este arătată în figura 2.

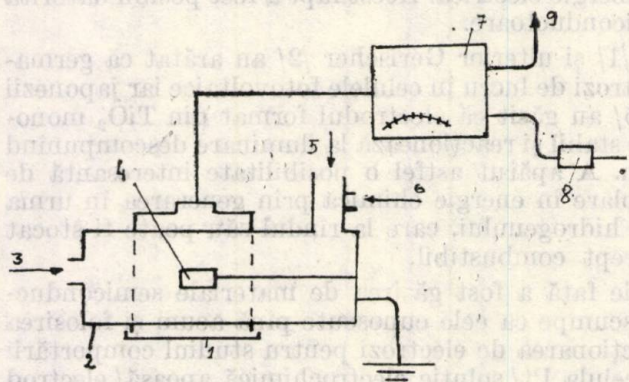


Fig. 2. — Schema instalației de producere a plasmelor prin descărcări electrice.

1 — rezonator; 2 — tub de sticlă; 3 — accesul gazelor (N₂, Ar, etc.); 4 — plăcuța de metal; 5 — pompa de vid; 6 — manometru; 7 — sursa de înaltă tensiune; 8 — pistol de aprins plasma; 9 — legătura la rețeaua electrică.

S-au încercat multe combinații între parametrii energie, timp de reacție și presiunea gazului. S-a lucrat cu energii cuprinse între 50 și 100 eV, timpul de reacție a fost între 5 și

120 minute, iar presiunea gazului a fost cuprinsă între 1 Torr și 10 Torri. Cele mai bune rezultate care au fost obținute sînt redată în tabelul 1.

Ca surse pentru producerea în rezonator a ionilor, atomilor și moleculelor s-au folosit următoarele gaze: N_2 , H_2 , O_2 , Ar. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu oxigenul.

Tabelul 1

Parametrii optimi la producerea plasmiei

Metalul folosit	Energia eV	Timp de reacție (min)	Presiunea gazului folosit (Torri)
V	60	20	10
W	80	15	7

Un alt mod de preparare a electrozilor de lucru a fost introducerea în flacăra becului Macker a plăcuțelor metalice timp de 5 minute; temperatura becului a fost cuprinsă între 1000°C și 1200°C .

S-a folosit ca sursă de lumină o lampă de xenon de 500 W. Trecîndu-se la efectuarea măsurărilor s-a constatat că dacă lumina se concentrează cu ajutorul unei lentile asupra diferitelor regiuni din suprafața metalului supus oxidării obținută fie prin producerea plasmiei (procedeul descărcării electrice) fie prin oxidarea în flacăra becului Macker, se obțin rezultate diferite între ele ca valoare. S-a tras concluzia că stratul ce se depune pe suprafața metalului și care în mod cert prezintă proprietăți semiconductoare nu este uniform și desigur nici monomolecular așa cum este recomandabil.

La început iluminarea electrodului de lucru s-a făcut cu întregul spectru, dar ulterior doar cu lumină monocromatică din domeniul ultraviolet. Rezultatele se văd în figura 3 în cazul vanadiului și în figura 4 în cazul wolframului.

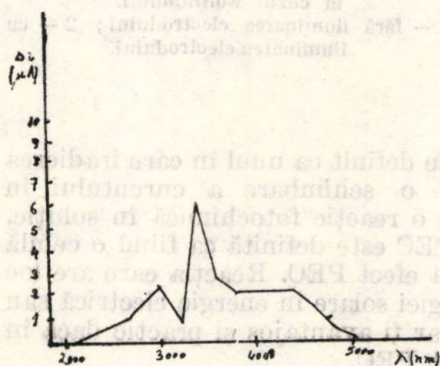


Fig. 3. — Variația fotocurentului în funcție de lungimea de undă, pentru vanadiu.

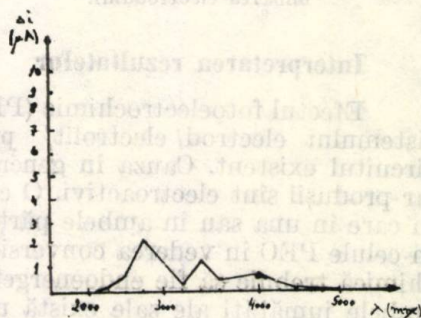
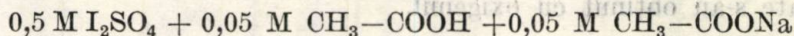


Fig. 4. — Variația fotocurentului în funcție de lungimea de undă, pentru wolfram.

Din aceste figuri se vede că fotocurenții au cele mai mari valori la 3400 nm în cazul vanadiului, iar în cazul wolframului prezintă două maxime, unul la 2800 nm iar altul ceva mai mic, la 3400 nm.

Soluția de electrolit a avut compoziția următoare:



iar pH-ul a fost de 4,7. S-au folosit și alte soluții de lucru preparate din soluții tampon cu pH-uri cuprinse între 0 și 14. Modificarea pH-ului acestor soluții de lucru nu a dus la observarea unor diferențe nete între valorile fotocurenților, de unde s-a tras concluzia că soluția din vasul de fotoelectroliză nu prezintă nici o influență asupra fenomenului. Prin soluția din vasul de fotoelectroliză s-a barbotat azot timp de o jumătate de oră înaintea oricăror măsurători.

Curentul ce se scurge prin ampermetru între electrodul de platină și cel de lucru este mai mare cînd măsurătoarea este efectuată atunci cînd pe acesta din urmă cade fluxul luminos. Rezultatele sînt prezentate în figura 5 pentru vanadiu și în figura 6 pentru wolfram.

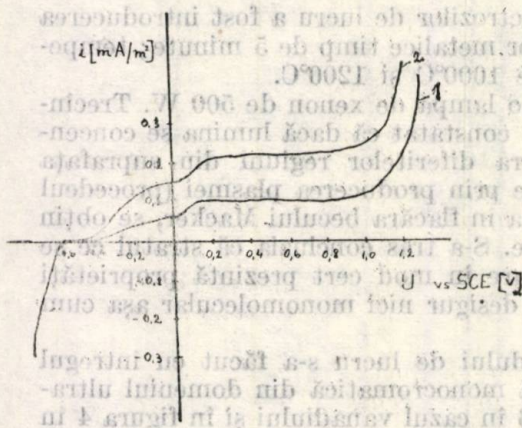


Fig. 5. — Variația fotocurentului din celulă în cazul vanadiului.
1 — fără iluminarea electrodului; 2 — cu iluminarea electrodului.

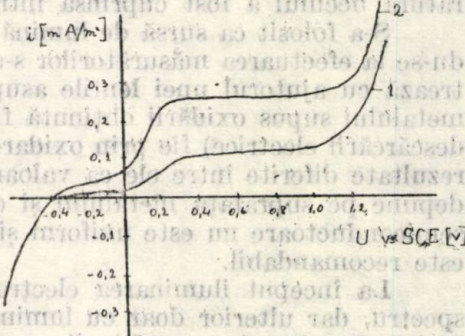
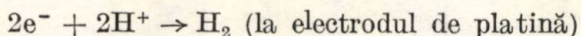
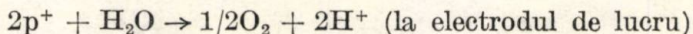
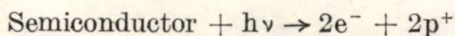


Fig. 6. — Variația fotocurentului din celulă în cazul wolframului.
1 — fără iluminarea electrodului; 2 — cu iluminarea electrodului.

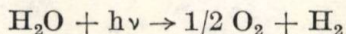
Interpretarea rezultatelor

Efectul fotoelectrochimic (PEC) este definit ca unul în care iradierea sistemului electrod/electrolit/ produce o schimbare a curentului în circuitul existent. Cauza în general este o reacție fotochimică în soluție, iar produșii sînt electroactivi. O celulă PEC este definită ca fiind o celulă în care în una sau în ambele părți există efect PEC. Reacția care are loc în celule PEC în vederea conversiei energiei solare în energie electrică sau chimică trebuie să fie endoenergetică și ar fi avantajos și practic dacă în ambele jumătăți ale sale există un efect PEC.

În urma absorbției de energie luminoasă moleculele apei sînt excitate avînd drept consecință descompunerea apei în hidrogen și oxigen. Hidrogenul se dezvoltă la catod, iar oxigenul la anod.



Reacția fotochimică poate fi rezumată astfel :



În soluția din celulă, la sfârșitul operațiilor nu s-au găsit ioni proveniți din materiale din care au fost constituiți electrozii de lucru astfel că s-a tras concluzia că substanța cu proprietăți semiconductoare (care se presupune a fi un oxid al metalelor respective) nu este descompusă la iluminare. Randamentul cuantic calculat cu ajutorul unui bolometru sau prin metoda actinometrică este apreciat în jurul valorii de 0,2 %. Este desigur un randament mic dar ținând seama că prepararea electrozilor de lucru poate fi perfecționată este de așteptat o îmbunătățire a sa.

Încheiere

În lucrarea prezentată ne-am propus să căutăm noi materiale cu caracteristici semiconductoare și a căror obținere să nu fie deosebit de pretențioasă sau de costisitoare. Aceasta în legătură cu intențiile noastre de a realiza niște colectoare cu ajutorul cărora să încercăm fotoelectroliza apei folosind doar energia solară.

Astfel de studii merită să fie luate în considerație constituind o posibilă cale de transformare a energiei solare în energie chimică, iar combustibilul ce se obține, hidrogenul, poate fi stocat sau transportat. Atunci cind greutățile legate de prețul de cost destul de ridicat al instalației vor putea fi depășite, această variantă de transformare energetică va deveni printre cele mai avantajoase.

BIBLIOGRAFIE

1. W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell System Techn., J., 34, p. 129 (1955).
2. H. Gerischer, Advances in Electrochem. and Electrochem. Engineering, 1, p. 139 (1961); J. Electrochem. Soc. 112, p. 1174 (1966).
3. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, p. 37 (1972).
4. A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, J. Chem. Soc. Japan, 72, p. 108 (1969).
5. A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, p. 1148 (1971).
6. D. Costache, Revista de chimie (sub tipar).

The Photoelectrolysis of Water in a Working Cell Build-up from Vanadium Oxide and Wolfram Oxide

In the present paper the photoelectrochemical effect of the system Pt/ electrolytic solution/ working electrodes has been studied. The working electrodes are build-up from vanadium oxide and wolfram oxide. The working equipment is presenting, the photocurrent is measuring the experimental results are interpreted. The photocurrent peak for the cell with vanadium oxide is placed at 3400 nm and wolfram oxide at 2800 nm. The cuantic yelds is evaluated .

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. : 661.183.12:661.8...341.05
546.33
546.14

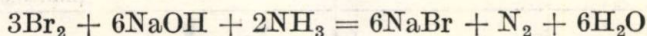
**PURIFICAREA PRIN SCHIMB IONIC A BROMURII
DE SODIU DE UZ FARMACEUTIC**

CORNELIA BEJAN, RODICA CĂTUNEANU, ILEANA NICULESCU,
LIGIA STOICA *

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute la purificarea bromurii de sodiu tehnică de urmele de ioni impurificatori (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CO_3H^- , Cl^- , BrO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} etc) cu ajutorul schimbătorilor de ioni de producție indigenă și străină. Cele mai bune rezultate s-au obținut la purificarea soluției de NaBr tehnică cu cationitul Vionit CS_3 și anionitul Vionit AS_{21} , care au condus la o NaBr de înaltă puritate, satisfăcînd condițiile impuse de industria de medicamente.

Țara noastră nu produce în momentul de față bromură de sodiu, deși acest produs este mult solicitat în obținerea unor medicamente, a bromurii de metil și etil utilizate ca intermediari în industria de sinteză organică, în obținerea unor ierbicide și a bromurii de argint utilizate în tehnica fotografică. În vederea eliminării importului de brom și bromură de sodiu, în cadrul laboratorului de Chimie Anorganică a facultății de Tehnologie Chimică în colaborare cu Institutul de Tehnologie Anorganică și Metale Neferoase a fost pus la punct un procedeu de obținere a bromului din apa de mare, din apele de sondă și din zăcămintele de sare.

Plecînd de la bromul obținut din apele de sondă s-a pus la punct un procedeu de obținere a NaBr [1], prin convertirea bromului în NaBr cu o soluție de NaOH tehnic de concentrație 50% în prezența reducătorului amoniac sub formă de soluție 25% NH_3 tehnic. Acest procedeu, denumit procedeu amoniacal [2], conduce la bromură de sodiu în baza reacției:



efectuată într-o singură fază cu randament de 99—100% (dacă sînt respectate condițiile de lucru stabilite în cadrul cercetării).

Dat fiind gradul de impurificare a materiilor prime tehnice utilizate în acest procedeu, se poate obține doar o bromură de sodiu de maximum 99% puritate. Acest grad de puritate convine industriei de sinteză organică însă nu satisface exigențele de puritate impuse bromurii de sodiu de uz farmaceutic. Cercetarea purității diferitelor sorturi de NaBr sintetizate, înainte și după purificare, s-au efectuat conform prescripțiilor indicate în farmacopeea română [3] și farmacopeele străine. În tabelul 1 prezentăm o

Manuscris predat redacției la data de 3 decembrie 1979

* Conf. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., Catedra de Chimie anorganică; Conf. dr. ing., Fac. Tehnologie chimică, Șef lucrări dr. ing., Catedra Chimie anorganică

Tabelul 1

Caracteristici și condiții de puritate ale bromurii de sodiu de uz farmaceutic

Caracteristici și condiții de puritate	Farmacopeea Română ed. IX.	Farmacopeea URSS	Farmacopeea DAB-Vest
Aspect	Pulbere albă higroscopică gust amar, fără miros	Idem	Idem
Solubilitate	Solubilă în 1,2 p apă și 16 p alcool	Idem	Idem
Concentrația soluției pt. controlul purității	10 g/100 ml apă (soluția A)	Idem	Idem
Aspect soluție	Limpede incoloră	Idem	Idem
Alcalinitate	10 ml A + 0,1 ml HCl 0,1 N + fenolftaleină = incolor	Idem	10 ml sol. A + 0,1 ml sol. roșu de bromcrezol să se coloreze cu 0,1 ml HCl 0,1 N
Amoniu	Lipsă	Lipsă	Lipsă
Arsen	Lipsă	Max. 0,0001 %	Lipsă
Bariu ; calciu	Lipsă	Lipsă	Lim. 0,001 %
Fier	Max 0,006 %	Max. 0,001 %	Lipsă
Metale grele	Max. 0,001 %	Max. 0,001 %	Lipsă
Potasiu	Lipsă	—	Lipsă
Calciu	—	—	Lim. 0,0001 %
Magneziu	—	—	Lim. 0,0001 %
Sulfați	Max. 0,02 %	Max. 0,01 %	Lim. indicată
Cloruri	—	—	Max. 0,45 %
Bromați	Lipsă	Lipsă	Lipsă
Ioduri	Lipsă	Lipsă	Lim. indicată
Sulfuri	—	—	Lipsă
Conținut NaBr raportat la substanță uscată	99—100,5 %	99—100,6 %	Min. 98,7 %
Pierderi uscare	Max. 5 % (120°C)	Max. 4 % (4 ore la 110°C)	Max. 5 % (105°C)

parte din condițiile de puritate impuse de farmacopeele Române, URSS și RFG (principalele țări exportatoare de NaBr).

Bromura de sodiu este o substanță higroscopică, deoarece pînă la 50,7°C este stabil dihidratul acestei stări: $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și ca atare produsul anhidru cerut în industria medicamentelor trebuie conservat în vase perfect închise pentru a nu absorbi umiditatea atmosferică.

Principalele impurități din NaBr tehnică obținută prin procedeul amoniacal se datoresc impurităților din bromul rezultat din apele de sondă (substanțe organice, silice, amoniu, Cl^- , BrO_3^- , γ^- , SO_4^{2-} și cationii Fe^{3+} proveniți prin corodarea părților metalice ale instalației) din soluțiile de NaOH tehnic (Cl^- , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) și NH_3 tehnic (Fe^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.)

Analiza NaBr tehnică s-a efectuat atît în laboratorul de Chimie Anorganică (IPB) cît și la laboratoarele întreprinderii „Sinteza” — Oradea și Institutul de Control al Medicamentelor. În tabelul 2 prezentăm limitele de concentrații a impurităților din NaBr tehnică sintetizată în laboratorul de Chimie Anorganică IPB în comparație cu limitele de admisibilitate impuse de farmacopee.

Tabelul 2

Concentrația impurităților din NaBr tehnic

Ioni impurificatori	Concentrația % (calculată la substanța anhidră)	Limita de admisibilitate
Cl^-	0,5—0,7 %	0,45 %
SO_4^{2-}	0,032—0,08 %	0,02 %
CO_3^{2-} , CO_3H^- (alcalinitate)	0,008—0,012 %	Lipsă
BrO_3^-	0,01—0,086 %	Lipsă
Ba^{2+} , Ca^{2+}	0,007—0,016 %	Lipsă
Mg^{2+}	0,001	Lipsă
Metale grele	0,0012	0,001
Insolubile	1—1,34 %	Lipsă
Umiditate	0—10 %	5 %
pH sol.	7,5—8	7
Conținut NaBr în substanță uscată	99—99,8 %	99,8—100 %

Încercările de îndepărtare a impurităților pe cale chimică (precipitarea anionilor SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , BrO_3^- cu o soluție 10 % de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ proaspăt preparată și a cationilor Ba^{2+} , Ca^{2+} , cu ajutorul unei soluții H_2SO_4 20 % și cationilor grei cu o soluție Na_2S 10 % utilizînd reactivii în cantitatea strict stoechiometrică corespunzătoare conținutului de ioni impurificatori, nu a condus practic la nici un rezultat pozitiv.

Urmele de impurități împreună cu reactivii de precipitare menționați nu conduceau la soluții suprasaturate (nu se depășea produsul de solubilitate a BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, FeS etc.) și ca atare atît impuritățile cît și reactivul precipitant rămineau mai departe în soluție.

Încercările de purificare ulterioare au fost orientate spre purificări fizico-chimice [4] și în primul rînd spre purificarea prin schimbători de ioni [5—9]. Prin alegerea unor schimbători de ioni selectivi se puteau

Tabelul 3

Caracteristicile rășinilor schimbătoare de ioni

Denumirea comercială a rășinii	Tipul	Compoziția chimică	Capacitatea totală de schimb		Capacitate de schimb utilă	Probe Vionit
			mval/g	mval/ml	mval/ml	
Vionit CS ₃	Cationit acid puternic	Copolimer de stiren cu 8% divinil benzen cu grupări sulfonice	4,7—5,0	2,0—2,2	1,1—1,6	C. C. Victoria RSR
Dowex 50W × 4	Cationic puternic acid	Copolimer de stiren-divinil benzen cu grupări sulfonice	5,3	2,0	1,4—1,5	Dow. Ch. CO. SUA
Vionit AT ₁	Anionit puternic bazic	Copolimer de stiren-divinil benzen cu grupări amoniu cuaternare	3,0—3,9	1,2—1,4	0,4—0,7	C. C. Victoria RSR
Vionit AS 21	Anionit slab bazic	Copolimer de stiren-divinil benzen cu grup. aminice secundare	3,2	1,3	0,8—1,2	C. C. Victoria RSR
Castell A—100	Anionit slab bazic	—	7,5—8,1	1,9	0,9—1,4	Montecatini Italia
Rastell A—300	Anionit puternic bazic	—	3,2	1,2	0,7—0,9	Montecatini Italia

Obs. Granulația rășinilor folosite : 0,8—1,2 mm.

obține practic grade de puritate foarte ridicate. În tabelul 3 sînt prezentate caracteristicile unor rășini schimbătoare de ioni de producție străină și indigenă selecționate în vederea purificării NaBr tehnice.

Tehnica de lucru

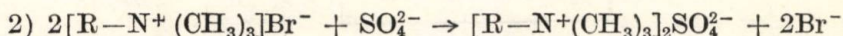
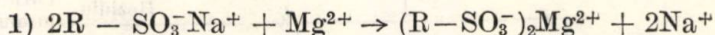
Pregătirea rășinii : 5 g rășină s-au supus gonflării cu apă timp de 8 ore, după care s-au introdus în coloană de sticlă de înălțime 250 mm și diametru de 22 mm ocupînd circa 60% din înălțimea totală a coloanei.

Rășina din coloană s-a spălat cu următoarele soluții de spălare introduse în următoarea ordine :

Cationiții cu o soluție de HCl 2n, 1n, 0,1 n, apoi apă distilată, pînă ce efluentul nu mai dă reacția ionului Cl⁻ cu Ag⁺. Apoi s-au adus în forma R—SO₃Na⁺ prin tratare cu o soluție NaOH 2n (circa 200 ml) urmată de spălarea cu apă, pînă ce efluentul colectat nu mai prezintă reacție alcalină față de fenolftaleină.

Anioniții au fost spălați mai întâi cu o soluție NaOH 0,5 n apoi 0,1 n și final cu apă distilată pînă la îndepărtarea totală a alcalinității (control cu fenolftaleină). Apoi au fost aduși în forma $[R-N(CH_3)_3]^+Br^-$ prin tratare cu o soluție de acid bromhidric 2n, introdusă în cantitate suficientă pentru a lega toate grupările amoniu cuaternar (cca 100 ml). Excesul de HBr din schimbător a fost spălat cu apă distilată pînă ce effluentul nu mai prezenta reacție pozitivă a anionului Br^- cu Ag^+ .

S-a utilizat cationitul în forma $R-Na^+$ și anionitul în forma R^+-Br^- pentru ca în urma reacțiilor de schimb ionic:



ioniții reținind ionii impurificatori să trimită în soluție tocmai ionii bromurii de sodiu.

Purificarea prin schimb ionic a NaBr. Bromura de sodiu tehnică a fost solubilizată în apă distilată la cald pentru a obține o soluție de concentrație 40%. Se îndepărtează mai întâi substanțele insolubile (silicea, carbonatul acid de sodiu) și cele organice prin adsorbție pe cărbune activ, adăugat în proporție de 1g la 100 ml soluție. Se fierbe cu cărbune activ 10 minute, după care se filtrează pe hîrtia de filtru bandă albastră. Rezidiul rămas pe filtru (cărbunele cu impuritățile adsorbite) se spală cu apă distilată astfel că final s-a obținut o soluție cu concentrația de 33% NaBr. Această soluție fiind slab alcalină, datorită urmelor de Na_2CO_3 conținut, se neutralizează cu cîteva picături de soluție 20% HBr (verificîndu-se pH) și se trece la purificarea cu cationit. În prima variantă de purificare, prezentată schematic în tabelul 4, soluția s-a împărțit în două, jumătate trecîndu-se prin cationit românesc (Vionit CS₃) și cealaltă jumătate prin cationitul străin (Dowex 50 W × 4).

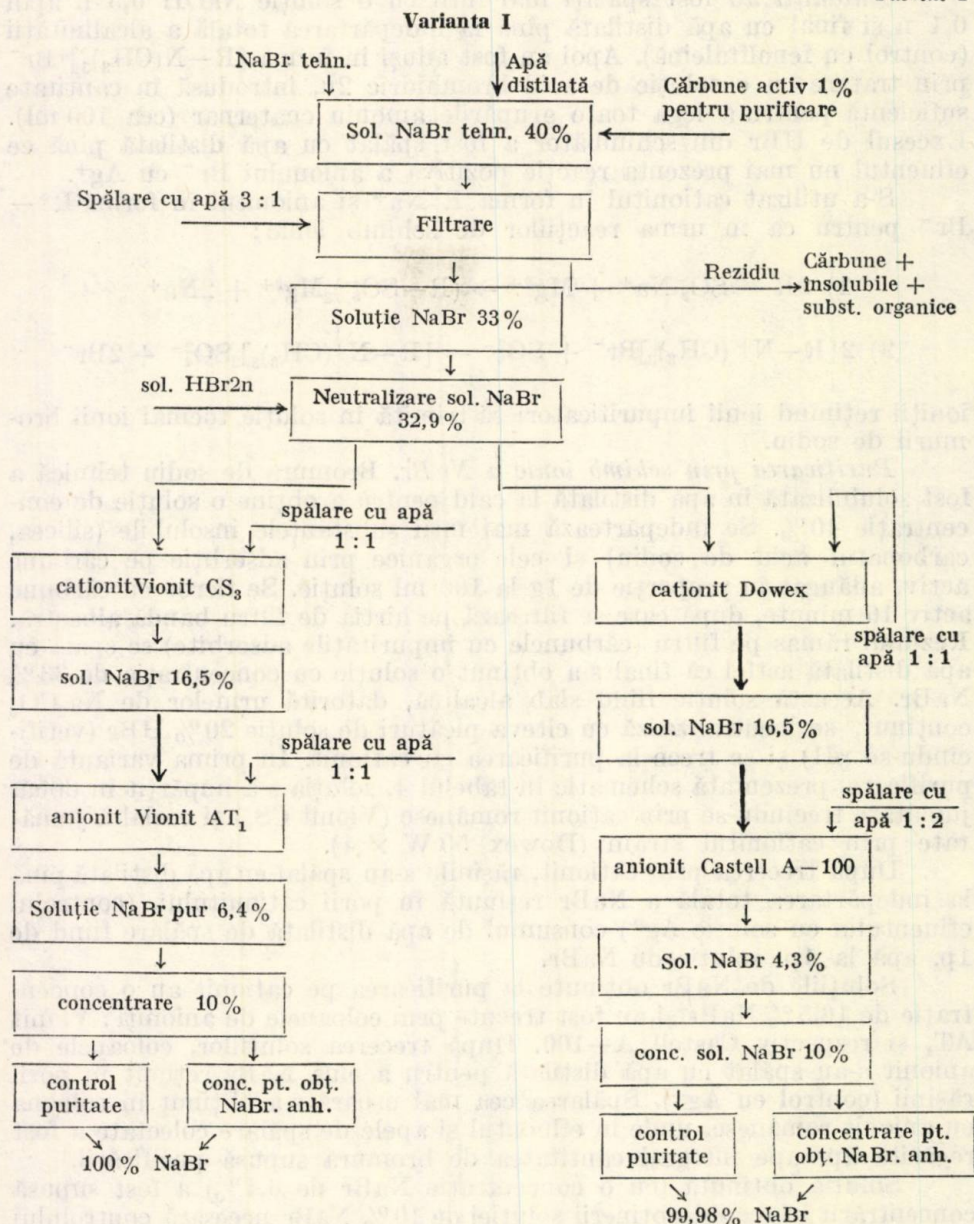
După trecerea prin cationit, rășinile s-au spălat cu apă distilată pînă la îndepărtarea totală a NaBr reținută în porii cationitului, (controlul effluentului cu soluție Ag^+) consumul de apă distilată de spălare fiind de 1p. apă la 1p. soluție de NaBr.

Soluțiile de NaBr obținute la purificarea pe cationit au o concentrație de 16,5% NaBr și au fost trecute prin coloanele de anioniți: Vionit AT₁ și respectiv Castell A-100. După trecerea soluțiilor, coloanele de anionit s-au spălat cu apă distilată pentru a elua NaBr reținut în porii rășinii (control cu Ag^+). Spălarea cea mai ușoară s-a obținut în coloana cu anionit românesc, unde în effluentul și apele de spălare colectate a fost regăsită aproape integral cantitatea de bromură supusă purificării.

Soluția obținută (cu o concentrație NaBr de 6,4%) a fost supusă concentrării în scopul obținerii soluției de 10% NaBr necesară controlului de puritate și concentrării ulterioare la NaBr anhidră.

În cazul purificării soluției de NaBr tehnică cu cationit Dowex urmată de purificarea cu anionit Castell A-100 a fost necesară o spălare mai prelungită cu apă distilată în scopul extragerii totale a NaBr adsorbite în porii anionitului, astfel că final s-a obținut o soluție mai diluată de NaBr (4,3% NaBr). Această soluție s-a concentrat pînă la 10%, fiind supusă controlului de puritate și apoi concentrată la NaBr anhidră.

Tabelul 4



Controlul purității celor două soluții a evidențiat faptul că atit Vionitul CS₃ cit și rășina Dowex 50 Wx4 îndepărtează total cationii impurificatori din bromura de sodiu. În privința anioniților trebuie re-marcăat însă că numai cu ajutorul rășinii Vionit AT₁ au fost îndepărtați total toți anionii impurificatori. Anionitul Castell A-100 a reținut majoritatea anioniților impurificatori cu excepția anionului SO₄²⁻ (reținut doar

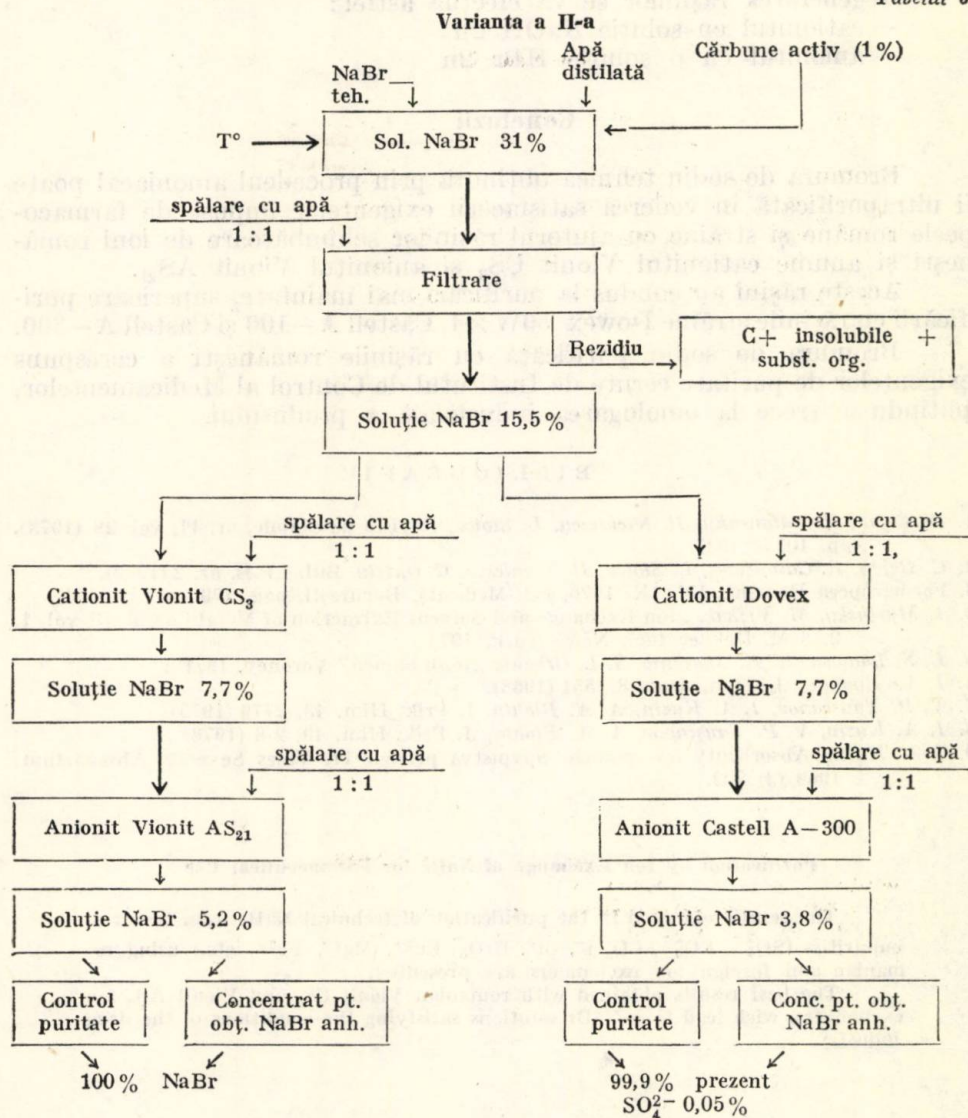
în proporție de 30%) care în NaBr obținută final depășește limita de admisibilitate.

Reținerea mai slabă a SO_4^{2-} pe Castell A-100 s-ar putea explica prin bazicitatea mai redusă a acestui anionit în comparație cu cea a vionitului AT₁.

Ca urmare, în altă variantă de purificare, prezentată schematic în tabelul 5, s-au utilizat aceiași cationiți însă s-au înlocuit anioniții, cu Vionit AS₂₁ slab bazic și Castell A-300 puternic bazic, succesiunea operațiilor fiind aceeași ca și în prima variantă.

În varianta a doua s-a obținut purificarea totală cu rășinile românești (Vionit CS₃ și Vionit AS₂₁) și incompletă cu anionitul străin (Castell A-300)

Tabelul 5



la care a fost necesară și o spălare mai prelungită cu apă distilată pentru a putea recupera toată bromura de sodiu.

În transpunerea la scară industrială, operația de spălare cu apă a rășinilor nu mai este necesară, deoarece în fabricația și purificarea bromurii de sodiu în flux continuu, însăși trecerea unor noi soluții de NaBr tehnică prin coloana cu schimbători de ioni, va produce deplasarea NaBr adsorbit prin porii rășinii.

În privința posibilității de utilizare la maxim a rășinilor românești, se apreciază (în funcție de capacitatea totală de schimb a acestor rășini) că o parte în greutate rășină poate servi la purificarea a 900–1000 p. în greutate NaBr tehnic cu un grad de impurificare global de cca. 1%.

Regenerarea rășinilor se va efectua astfel:

- cationitul cu soluție NaOH 2n
- anionitul cu o soluție HBr 2n

Concluzii

Bromura de sodiu tehnică obținută prin procedeul amoniacal poate fi ultrapurificată în vederea satisfacerii exigențelor impuse de farmacopeele române și străine cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni românești și anume cationitul Vionit CS₃ și anionitul Vionit AS₂₁.

Aceste rășini au condus la purificări mai înaintate, superioare purificării cu rășinile străine Dowex 50W × 4, Castell A–100 și Castell A–300.

Bromura de sodiu purificată cu rășinile românești a corespuns exigențelor de puritate cerute de Institutul de Control al Medicamentelor, putându-se trece la omologarea industrială a produsului.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Bejan, R. Cătuneanu, Il. Niculescu, L. Stoica, *Revista de Chimie*, nr. 11, vol. 29 (1978), p. 1035–1037.
2. C. Bejan, R. Cătuneanu, L. Stoica, Il. Niculescu, C. Oniciu, *Bul. I.P.B.* nr. 2 (1979).
3. *Farmacopeea Română*, Ed. IX. 1976, Ed. Medicală, București, pag. 479.
4. I. Marinsky, M. Vizhak, „Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complex” vol. 1, 2, 3 M. Dekker Inc., New–York, 1974.
5. L. S. Ivanova, R. K. Storojnic, S. L. Orbanic „Ionii obmen” Voroney, 1971.
6. I. A. Rughin, *J. Him. Org.* 8, 551 (1968).
7. V. P. Taușcanov, I. A. Kuzin, A. A. Blohin, *I. Prik. Him.* 48, 2779 (1975).
8. I. A. Kuzin, V. P. Taușcanov, A. A. Blohin, *J. Prik. Him.* 49, 2/8 (1976).
9. I. A. Kuzin, *Absorbenty izv. poluch. Spvpistva primen Tr. Veses Sovetskii Absorbentum*, 1969 (3) 202.

Purification by Ion Exchange of NaBr for Farmaceutical Use

The results obtained in the purification of technical NaBr from traces of impurities (SO₄²⁻, CO₃²⁻, CO₃H⁻, Cl⁻, BrO₃⁻ Cu²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, etc.) using romanian and foreign ion exchangers are presented.

The best results obtained with romanian Vionit CS₃ and Vionit AS₂ ion exchangers, wich lead to a NaBr solutions satisfying the conditions of the drug industry.

C.Z. : 541.183.25 :536.5

**STABILIREA CONDIȚIILOR DE DETERMINARE
EXPERIMENTALĂ A PUNCTELOR IZOTERMEI
DE ADSORBȚIE DIN SOLUȚII PRIN METODA STATICĂ.
2. LIMITELE PORȚIUNII MĂSURABILE DIN IZOTERMA
DE ADSORBȚIE**

FLORIN DANEȘ, SILVIA DANEȘ*

Pornind de la un set de restricții pentru parametrii input — cantități de sorbent și de soluție, concentrație inițială a acestora — dedus într-o lucrare anterioară (partea 1) și utilizând informația apriorică despre izotermă, se stabilește un sistem de inecuații având ca variabilă concentrația de echilibru și se propune un algoritm care permite prin intersecția inecuațiilor, determinarea întinderii acelei părți din izotermă care poate fi măsurată convenabil prin metoda statică cu puncte separate.

Justificarea schemei strategice adoptate

Dintre metodele cunoscute pentru studiul experimental al echilibrului de adsorbție în condiții izoterme [1], metoda cea mai indicată din punct de vedere al facilității de realizare și al preciziei este *metoda statică prin puncte separate*, așa cum s-a relevat în prima lucrare a acestei serii.

În această metodă, fiecare punct (c, q) al izotermei de adsorbție se obține punând în contact, sub eventuală agitare, cantitățile S de sorbent „proaspăt” (cu concentrație inițială de sorbat nulă) și L de soluție a sorbtivului, cu concentrație inițială C . Concentrația de echilibru c în faza externă reprezentată de soluție și concentrația de echilibru q în faza internă (concentrația sorbatului în sorbent) satisfac ecuația de bilanț de materiale :

$$q = (C - c)/R \quad (1)$$

în care raportul fazic este definit prin

$$R = S/L \quad (2)$$

Mărimile S, L, C reprezintă parametrii input ai determinării, iar q și c sînt mărimile output determinate prin experiment : măsurat direct — c și indirect prin intermediul relației (1) — q .

În lucrarea precedentă [2] a rezultat că S, L, R și C pot varia numai între anumite limite, impuse de considerente economice și de precizie a

Manuscris predat redacției la data de 27 februarie 1979

* Conferențiar dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. Catedra Chimie fizică

valorilor (c, q) obținute. Plecând de la forma analitică a acestor restricții [2], prezenta lucrare își propune elaborarea unei metodologii pentru stabilirea limitelor porțiunii măsurabile din izoterma de adsorbție. Literatură de strategie experimentului oferă de obicei numai procedee pentru obținerea punctului „optim” într-un anumit sens [3], pentru stabilirea valorilor celor mai probabile ale constantelor empirice dintr-o relație dinainte cunoscută care leagă cele două mărimi output [4], eventual pentru ridicarea dependenței experimentale a celor două variabile într-un domeniu de variație relativ îngust [5].

Calculul limitelor izotermei experimentale

Punctele extreme ale porțiunii din izotermă care poate fi determinată experimental sint definite prin concentrațiile externe respective, γ_1 (minimă) și γ_2 (maximă). Calcularea valorilor γ_1, γ_2 se face pe baza dublelor inegalități (notate (4a), (4b), (4c), (7) în [2]) care limitează inferior și superior S, L, R și C :

$$L \in (L', L''); S \in (S', S''); R \in (R', R''); C \in (C', C'') \quad (3a, b, c, d)$$

Conform [2], limitele parametrilor input, $L' \dots C''$, au proveniență diferită și aspect funcțional de asemenea diferit; astfel L'', S', S'', R'', C' și C'' au valori constante pentru fiecare sistem ternar (adsorbent/substanță de adsorbit/solvent) și fiecare temperatură dată:

$$\begin{aligned} L'' &= K_2, S' = K_3, S'' = K_4, R'' = K_6, C' = K_7, \\ C'' &= K_8 \end{aligned} \quad (4a, b, c, d, e, f)$$

Limita L' depinde exclusiv de concentrația de echilibru c :

$$L' = G_R(c) \quad (5a)$$

în timp ce limita R' depinde de c și q ; la rîndul său q depinde de c și de mulțimea $\vec{T}$ a parametrilor (prezumați) ai izotermei, $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_T$:

$$\begin{aligned} q &= H(c, \vec{T}) \\ R' &= c/qK_5 \end{aligned} \quad (5c)$$

În mod obișnuit (titrare):

$$G_L = K_1/c \quad [(6a)$$

iar în lipsa unei informații apriorice detaliate se poate adopta pentru izotermă modelul Langmuir [6], implicînd o mulțime $\vec{T}$ compusă din doi parametri (a, b):

$$q = H(c, a, b) \quad (6b)$$

și anume

$$H(c, a, b) = ac/(b + c) \quad (6c)$$

de unde $R' = G_R(c, a, b)$ sau

$$G_R(c, a, b) = (b + c)/aK_5 \quad (6d)$$

Restricțiile (3a — 3d) impun o serie de inegalități subzistind între limitele $L' \dots C''$:

$$L' < L''; \quad S' < S''; \quad R' < R''; \quad C' < C'' \quad (7a, b, c, d)$$

Combinarea restricțiilor (3) cu relațiile de legătură (1) și (2), duce la un grup de alte inegalități. Astfel, dubla restricție (3c) devine, înlocuind R prin S/L :

$$R' < S/L < R''$$

ceea ce echivalează cu

$$R'L < S, \quad \forall S, L \quad (8a)$$

$$S < LR'', \quad \forall S, L \quad (8b)$$

Combinând (8a) cu prima din inegalitățile (3a) și cu a doua din inegalitățile (3b), $L' < L$, $S < S''$, rezultă: $R'L' < R'L < S < S''$ de unde, păstrând numai primul și ultimul membru:

$$R'L' < S'' \quad (9a)$$

Analog, din (8a) cu prima (3b), $S' < S$, și cu a doua (3a), $L < L''$, se obține $S' < S < R''L < R''L''$, de unde relația între limite

$$S' < L''R'' \quad (9b)$$

De asemenea, restricțiile (3d), $C' < C < C''$, duc la o serie de alte relații între limitele $L' \dots C''$ prin înlocuirea $C(q, R, c)$ din (1):

$$C' < c + Rq < C \text{ sau}$$

$$(C' - c)/q < R < (C'' - c)/q \quad (10a)$$

Pe de altă parte, conform restricției (3c):

$$R' < R < R'' \quad (10b)$$

de unde, prin comparare cu (10a):

$$(C' - c)/q < R'' \quad (11a)$$

$$R' < (C'' - c)/q \quad (11b)$$

În sfârșit, înlocuind în (10a) $R = S/L$:

$$(C' - c)/q < S/L < (C'' - c)/q$$

și ținând cont de inegalitățile (3a), (3b) rezultă:

$$(C' - c)/q < S''/L' \quad (11c)$$

$$S'/L'' < (C'' - c)/q \quad (11d)$$

Astfel, sistemul de restricții (3), împreună cu relațiile (1) și (2) între parametrii input L, R, S, C , echivalează cu sistemul (7a, b, c, d), (9a, b), (11a, b, c, d), care devine, înlocuind limitele $L' \dots C''$ din relațiile (4a—f, 5a, 5c), iar q prin $H(c, \vec{T})$:

$$F_1 = K_2 - G_L(c) > 0 \quad (12a)$$

$$K_4 - K_3 > 0 \quad (12b)$$

$$F_2 = K_6 K_5 H(c, \vec{T}) - c > 0 \quad (12c)$$

$$K_8 - K_7 > 0 \quad (12d)$$

$$F_3 = K_4 K_5 H(c, \vec{T}) - G_L(c) > 0 \quad (12e)$$

$$K_2 K_6 - K_3 > 0 \quad (12f)$$

$$F_4 = K_6 H(c, \vec{T}) + c K_7 > 0 \quad (12g)$$

$$F_5 = K_8 - c - c/K_5 > 0 \quad (12h)$$

$$F_6 = K_4 H(c, \vec{T}) + (-K_7 + c) G_L(c) > 0 \quad (12i)$$

$$F = K_8 - c - (K_3/K_2) H(q, \vec{T}) > 0 \quad (12j)$$

Se observă că inecuațiile (12) sînt de 3 tipuri: a) inegalități; b) inecuații în c ; c) inecuații în $(c, \vec{T})$.

Inegalitățile sînt de tipul $\vec{E}(K) > 0$, inecuațiile din categoria b — de tipul $E(\vec{K}, c) > 0$, iar cele din categoria c — de forma $E(\vec{K}, c, \vec{T}) > 0$, unde E sînt funcții, iar $\vec{K}$ este mulțimea valorilor K_i ($i \in [1, 8]$) constante, care nu depind de concentrație și de tipul izotermei, ci numai de particularitățile celor trei componenți ai sistemului și de metodică experimentală.

Din clasa a) fac parte relațiile (12b, 12d, și 12f); în aceeași situație intră relația (12a) în cazul particular extrem cînd $G_L(c)$ reprezintă o constantă:

$$G_L(c) = K_1 \quad (13)$$

ca în cazul analizei gravimetrice. Dacă cel puțin una din inegalități nu este satisfăcută, atunci domeniul de valori ale izotermei care pot fi măsurate în condițiile date este domeniul vid. Ridicarea izotermei implică în acest caz adoptarea unei alte metodici experimentale; de exemplul atunci cînd (2b) este singura condiție (din clasa a) neîndeplinită se poate trece la metodică măsurării cu sorbent presaturat.

Din clasa b) fac parte relațiile (12h) și (12a) dacă se exceptează cazul unei funcții $G(c)$ constante. Se observă că relația (12a) oferă o margine inferioară a concentrațiilor (în cazul obișnuit cînd $dG_L(c)/dc < 0$), iar relația (12h) — o margine superioară. Fie γ_1 și γ_7 rădăcinile ecuațiilor $F_1(c) = 0$ și $F_5(c) = 0$. Inegalitățile (12a) și (12h) sînt respectiv echivalente cu:

$$c > \gamma_1; \quad c < \gamma_7 \quad (14a, b)$$

Se observă că

$$\gamma_7 = K_8 K_5 / (1 + K_5) \quad (14a)$$

în timp ce γ_1 depinde de forma funcției $G_L(c)$; pentru (6a)

$$\gamma_1 = K_1/K_2 \quad (15b)$$

Relațiile (12c, e, g, i, j) sînt de tip c) sau $E(\vec{K}, c, \vec{T}) > 0$, domeniul c echivalent depinzînd de mulțimea $\vec{T}$. Ținînd cont de faptul că $H(c)$ este o funcție crescătoare, iar $G_L(c)$ — una nedescrescătoare, relațiile tip c) se împart în două categorii:

— ca) Inegalități pentru care ecuația $F(c) = 0$ are o rădăcină pozitivă și numai una, și la care se poate preciza semnul derivatei $dF(c)/dc$ pentru această rădăcină unică. În această situație intră inegalitățile (12e, g, i, j): funcțiile $F(c)$ sînt monotone pe intervalul $c \in (0, \infty)$ și prezintă semne contrarii la capetele intervalului. Deoarece F_3, F_4 și F_6 sînt crescătoare, iar F_7 este descrescător, rezultă că inegalitățile corespunzătoare (12e, g, i) oferă margini inferioare, iar (12j) oferă o margine superioară pentru domeniul valorilor c realizabile experimental. Notînd cu $\gamma_2^*, \gamma_3^*, \gamma_4^*$ și γ_6^* valorile c corespunzătoare rădăcinilor ecuațiilor respective:

$$F_3(\gamma_2^*) = 0; F_4(\gamma_3^*) = 0; F_6(\gamma_4^*) = 0;$$

$$F_7(\gamma_6^*) = 0 \quad (16a, b, c, d)$$

rezultă respectiv:

$$c > \gamma_2^*; c > \gamma_3^*; c > \gamma_4^*; c < \gamma_6^* \quad (16e, f, g, h)$$

— cb) Inegalități pentru care numărul de rădăcini pozitive al ecuației $F(c) = 0$ și/ sau semnul derivatei $dF(c)/dc$ pentru aceste rădăcini depind de forma izotermei și de valoarea parametrilor $\tau_i \in \vec{T}$, — inegalitatea (12c). Notînd cu D'' domeniul valorilor c pozitive pentru care inegalitatea (12c) este satisfăcută, iar cu D' domeniul valorilor c pentru care inegalitățile de tip b) și ca) sînt satisfăcute, domeniul D al valorilor c posibile pentru izotermă va fi intersecția

$$D(c) = D'(c) \cap D''(c) \quad (17)$$

în care D' echivalează cu

$$c \in (c', c'') \quad (18a)$$

unde:

$$c' = \max(\gamma_1, \gamma_2^*, \gamma_3^*, \gamma_4^*) \quad (18b)$$

$$c'' = \min(\gamma_6^*, \gamma_7^*) \quad (18c)$$

La izoterma cu convexitate dirijată spre c pe tot intervalul D' , cum este izoterma Langmuir (6c), determinarea domeniului D se simplifică; (12c) echivalează cu:

$$c < \gamma_5^* \quad (19a)$$

în care

$$\gamma_5^* = K_5 K_6 a - b \quad (19b)$$

În acest caz domeniul D'' reprezintă intervalul $(0, \gamma_6^*)$ iar intersecția (17) se obține ușor:

$$D(c) = (c', c^*) \quad (20a)$$

în care c' este dat de relația (18b), iar

$$c^* = \min(\gamma_5^*, \gamma_6^*, \gamma_7) \quad (20b)$$

Se înțelege că, atunci când din calculul cu relațiile (18b, c) și (20b) rezultă $c' > c''$ (sau $> c^*$), domeniul $D(c)$ este de fapt vid și, ca și în cazul nesatisfacerii inegalităților (12) de tip a), urmează să se schimbe metoda de lucru. Dacă valoarea-margine care provoacă „încălecare” limitelor c' și c'' (c^*) este γ_1 , γ_2^* sau γ_4^* , se recomandă în primul rînd schimbarea metodei de analiză a lichidului, în scopul reducerii valorii funcției $G_L(c)$ pe intervalul dintre γ_5^* și c'' (sau c^*).

Exemplu

Pentru un sistem ternar adsorbent/substanță de adsorbit/solvent se evaluează aprioric o sorbție conformă izotermei Langmuir (6c), cu constante $a = 5$ mmol/g, $b = 0,001$ mmol/ml; concentrația soluției se măsoară prin titrare, funcția G_L avînd forma (6a); constantele de operare, evaluate în [2], sînt:

$K_1 = 0,1$ mmol; $K_2 = 500$ ml; $K_3 = 0,1$ g; $K_4 = 2,5$ g;
 $K_5 = 4$; $K_6 = 0,1$ g/ml; $K_7 = 0$; $K_8 = 5$ mmol/ml (K_8 este determinat de solubilitate).

Condițiile tip a), anume (12b, d, e):

$$2,5 - 0,1 > 0; \quad 5 - 0 > 0; \quad 500 \cdot 0,1 - 0,1 > 0$$

sînt toate satisfăcute. Izoterma are convexitatea îndreptată spre axa q , așa încît domeniul concentrațiilor posibile este dat de (20a). Limitele $\gamma_1, \dots, \gamma_7$ în mmol/ml se obțin respectiv din relațiile (15b, 16a, 16b, 16c, 19b, 16d, 15a):

$$\gamma_1 = K_1/K_2 = 0,0002$$

$F_3(c = \gamma_2^*) = 0$, sau, cu F_3, H, G_L din (12e, 6c, 6a): $K_4 K_5 a c / (b + c) - K_1 / c = 0$ de unde, după înlocuire, $50c / (0,001 + c) - 0,1 / c = 0$, ecuație de gradul 2 în c cu rădăcina pozitivă notată $\gamma_2^* = (1 + \sqrt{3}) / 1000 = 0,002732$.

$F_4(c = \gamma_3^*) = 0$ sau, cu F_4 și H din (12g, 6c): $K_6 a c / (b + c) + c - K_7 = 0$ iar după înlocuire $0,5c / (0,001 + c) + c = 0$ cu soluția $c = \gamma_3^* = -0,501$

$F_6(c = \gamma_4^*) = 0$ în care, înlocuind F_6, H, G_L din (12i, 6c, 6a), rezultă $K_4 a c / (b + c) + K_1 (c - K_7) / c = 0$ sau $12,5c / (0,001 + c) + 0,1 = 0$ cu soluția $c = \gamma_4^* = -7,94 \cdot 10^{-6}$

$\gamma_5^* = K_5 K_6 a - b$ conform relației (19b); înlocuire în membrul drept duce la $\gamma_5^* = 1,999$

$F_7 (c = \gamma_6^*) = 0$ cu F_7 , H din (12j, 6c) devine: $K_8 - c - K_3ac/K_2 (b + c) = 0$ sau $5 - c = 0,001c/(0,001 + c) = 0$, ecuație cu soluția pozitivă $c = \gamma_6^* = 2,5$.

În sfârșit, din relația (15a): $\gamma_7 = K_8K_5/(1 + K_5) = 4$.

Limitele domeniului de concentrații vor fi, conform relațiilor (18b, 20b):

$$c' = \max (0,0002; 0,0027320; -0,501; -7,94 \cdot 10^{-6}) = 0,0027320$$

$$c^* = \min (1,999; 2,5; 4) = 1,9990$$

Conform relației (20a), izoterma va putea fi determinată în intervalul: c (mmol ml) $\in (0,0027320; 1,9990)$, limitele concentrației interne corespunzând unor grade de saturare $y = q/a$ situate între $c'/(b + c')$ și $c/(b + c)$, respectiv

$$y (\%) \in (73,20; 99,95).$$

Discuție

Dacă interesează comportarea adsorbtivă la c (sau q) mai mici decât limitele inferioare date, trebuie redusă valoarea γ care determină c' ; în exemplul de mai sus, această valoare este γ_2^* , care — după cum se vede din relațiile (12a, 12e, 6c) — depinde de constantele K_4 , K_5 și de funcția $G_L(c)$, fiind soluția ecuației în c : $K_4K_5ac/(b + c) - G_L(c) = 0$. Scăderea lui c se poate realiza prin mărirea K_4 , mărirea K_5 sau prin reducerea valorii funcției G_L . Prima din aceste căi implică trecerea la determinări repetate cu sorbent presaturat, ceea ce reprezintă o soluție complicată și relativ neprecisă; mărirea K_5 este posibil de realizat doar dacă se dispune de un procedeu de măsurare diferențială a concentrațiilor C și c . Astfel calea cea mai naturală este schimbarea metodei de analiză în soluție, prin trecerea la un procedeu care să fie mai exact în domeniul concentrațiilor mici.

Adoptînd de exemplu o variantă de analiză colorimetrică, la care:

$$L' = G_L(c) = 0,002/c \quad (21)$$

deci reducînd K_1 de la 0,1 (relația 6a) la 0,002 (relația 21), limitele γ_1 , γ_2^* și γ_4^* se modifică: $\gamma_1 = 0,002/500 = 4 \cdot 10^{-6}$; γ_2^* este rădăcina pozitivă a ecuației $K_4K_5ac/(b + c) - K_1/c = 0$ sau $50c/(0,001 + c) - 0,002/c = 0$, de unde $\gamma_2^* = 0,000442$, iar γ_4^* este rădăcina ecuației $K_4ac/(b + c) + K_1(c - K_7)/c = 0$, care devine după înlocuiri $12,5c/(0,001 + c) + 0,002 = 0$, ceea ce duce la $\gamma_4^* = -0,00008$. Limita inferioară c' scade: $c' = \max (4 \cdot 10^{-6}; 0,000442; -0,501; -8 \cdot 10^{-5}) = 4,4200 \cdot 10^{-4}$, de peste 6 ori mai mică decât valoarea precedentă ($c' = 2,732 \cdot 10^{-3}$); gradul minim de saturare este $y_{\min} = c'/(b + c') = 30,65\%$ în loc de 73 %.

În alte situații, schimbarea metodei de dozare a concentrației nu poate mări intervalul de valori c determinabile, spre exemplu atunci cînd limita superioară c'' sau c^* este prea coborîtă. Dacă cea mai mică dintre valorile γ_5^* , γ_6^* și γ_7^* care determină c^* este γ_5^* , care este dat (19b) de expresia $K_5K_6a - b$, va fi necesară mărirea K_5 (măsurînd diferențial concentrațiile C și c) sau mărirea coeficientului K_6 prin introducerea în soluție a unor cantități mici dozate dintr-o substanță neadsorbabilă și ușor de analizat [7]; din variația concentrației acestei substanțe — indicator se

poate determina variația cantității de soluție, eliminând astfel eroarea legată de adsorbția solventului, prin înlocuirea bilanțului de materiale simplificat (1) cu relația mai exactă [8]:

$$q = (LC - L_e c)/R \quad (23a)$$

în care L_e este volumul final de soluție la echilibru, L — volumul inițial, iar relația de bilanț a indicatorului,

$$L_e = LJ_0/J \quad (23b)$$

unde J_0 și J sînt concentrațiile inițială și finală de indicator, permite calcularea L_e .

Concluzii

S-a elaborat un procedeu care permite determinarea limitelor porțiunii măsurabile a izotermei, în vederea studierii experimentale, cu ajutorul metodei statice prin puncte separate, a adsorbției din soluție. Procedul se bazează pe impunerea unor limitări de diferite naturi (precizie, materiale și aparatură disponibile) pentru parametrii input (cantități de lichid și solid, concentrație inițială a determinării), stabilind coeficienții numerici ai restricțiilor ca în lucrarea precedentă [2] și intersectînd soluțiile unui sistem de inecuații ce leagă concentrația la echilibru de coeficienții restricțiilor și de forma prezumată a izotermei.

Metodica propusă permite, de asemenea, să se stabilească cazurile în care metoda statică prin puncte separate nu poate duce la rezultate mulțumitoare pentru ridicarea experimentală a porțiunii de izotermă care prezintă interes în practică. În această situație, analiza sistemului de inecuații permite să se stabilească metoda experimentală optimă care trebuie să înlocuiască metoda statică prin puncte separate.

BIBLIOGRAFIE

1. Măndru I., Ceacăreanu D., „Chimia coloizilor și a suprafețelor”, Ed. tehnică, București 1976, cap. 14.
2. Daneş F., Daneş S., Bul. I.P.B., ser. Chim. Met. (Bucureşti), 41 (2), 79—87 (1979).
3. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovsky Yu. V., „The Design of Experiments to Find Optimal Conditions”, Mir, Moscova, 1975, p. 30.
4. Albazian S., „Etude statistique des dépendances”, Mir, Moscova, 1970, p. 117.
5. Mithail R., „Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică”, Ed. Științ. Enciclop., București, 1976, p. 227.
6. Gregg S., Sing K., „Adsorption, Surface Area and Porosity”, Academic Press, London, 1967, cap. 7.
7. Washburn E., Millard E., J. Amer. Chem. Soc., 37, 694 (1915).
8. Daneş F., Băteă A., Axinte S., Rev. Roum. Chimie, în curs de apariție.

Choix des conditions de la détermination expérimentale des points de l'isotherme d'adsorption des solutions par la méthode statique. 2. Limites de la partie mesurable de l'isotherme d'adsorption

En partant d'un set de restrictions pour les paramètres input — quantités de sorbent et de solution, concentration initiale de la dernière — déduit dans un travail antérieur (partie 1) et en utilisant l'information apriorique sur l'isotherme, on établit un système d'inéquations ayant la concentration d'équilibre comme variable et on propose un algorithme qui permet de trouver, par l'intersection de ces inéquations, l'étendue de la portion de l'isotherme qui peut être mesurée convenablement par la méthode statique à points séparés.

C.Z. : 547.238 :665.128.3

OXIDAREA LAURONITRILULUI ÎN PREZENȚA NAFTENATULUI DE CERIU

M. TRIFAN, R. AVRAM *

În lucrare sînt prezentați compușii masei oxidate. S-a determinat prin metoda cromatografică repartiția acizilor și a cianacizilor.

Deși transformarea carbocatenelor normale în compuși care conțin în moleculă și oxigen prezintă interes teoretic și practic, aspectele teoretice privind oxidarea unor *n*-alchilnitrili au format obiectul a puține lucrări publicate în literatura de specialitate [1,2]. Prezenta temă reprezintă o lucrare axată pe cercetarea efectului naftenatului de ceriu în reacția de oxidare a lauronitrilului în scopul obținerii de date care să contribuie pe de o parte la adîncirea cunoștințelor privind posibilitatea de oxidare a acestuia și pe de altă parte la obținerea de substanțe ce pot deschide noi căi de valorificare a unor materii prime grase.

Parte experimentală

Instalația, modul de lucru și modul de separare a oxidatelor au fost descrise în lucrări precedente [3, 4]. Compușii acizi liberi s-au separat după tratarea oxidatelor cu soluție de KOH la max. 35°C. Compușii acizi legați în esteri s-au separat după scindarea la 80°C cu soluție de KOH a părții uleioase rămasă de la prima separare.

Compoziția substanțelor acide s-a determinat prin metoda cromatografică în fază gazoasă lucrîndu-se cu un cromatograf Carlo Erba 2407 T, în regim programat de temperatură (80—220°C), pe coloană cu umplutură Cromosorb W și lichid de repartiție Carbowax 20 M plus acid tereftalic. Identificarea componentilor amestecului s-a făcut cu ajutorul etaloanelor și a valorilor timpilor de retenție. S-au supus cromatografierii amestecuri de substanțe acide libere și amestecuri de substanțe acide ce s-au separat după scindarea esterilor formați în timpul procesului de oxidare.

Prin oxidarea lauronitrilului în masa de reacție se formează în principal acizi și cianacizi. Cumularea rezultatelor date de repartiția

acizilor și cianacizilor componenți ai amestecurilor de substanțe acide separate din masa lauronitrilului oxidat a condus la aprecieri referitoare la modul în care a fost atacată *n*-ciancarbocatenă cu 12 atomi de carbon.

Rezultate și discuții

Separarea substanțelor acide rezultate în masa de reacție atât sub formă liberă cât și sub formă legată (ca esteri) a fost efectuată în scopul determinării repartiziilor compușilor acizi componenți ai acestora. Anterior [3] arătam că grupa $-\text{CN}$ prezintă inițial în lauronitril se regăsește în majoritate nemodificată după oxidarea acestuia. Prin determinările cromatografice efectuate pe amestecurile de substanțe acide s-au identificat acizii și cianacizii rezultați în urma oxidării lauronitrilului, ca urmare a ruperii ciancarbocatenei.

Repartiția compușilor acizi în funcție de temperatură este dată în figura 1; repartiziile acizilor și cianacizilor separați din oxidate este dată în figurile 2—11 unde valorile procentuale ale cianacizilor sînt hașurate. Din fig. 1 se observă că la 125°C se obțin cantități mai mici de componenți cu 2 și 3 atomi de carbon față de 115° , 120° și 130°C . Față de temperatura de 135°C , unde se obțin tot cantități mici de compuși inferiori, temperatura de 125°C are avantajul de a conduce la formarea în masa de reacție a unor cantități mai mici de produse secundare.

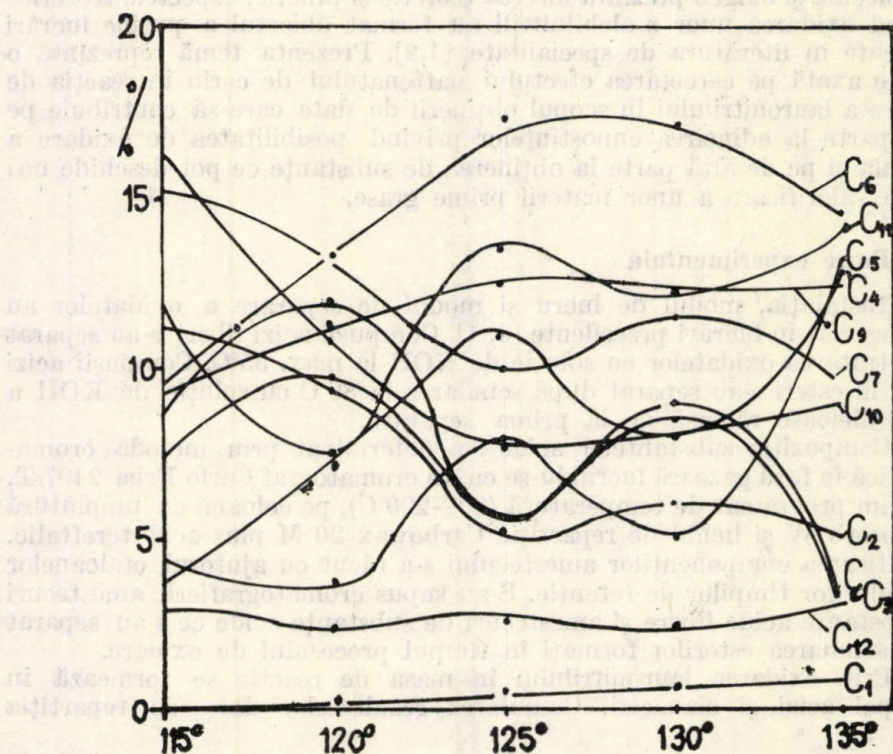


Fig. 1. Variația ponderii compușilor acizi în funcție de temperatură.

În privința compoziției substanțelor acide rămase sub formă liberă în masa de reacție se constată că la temperaturile 115, 120 și 135°C componenții pînă la C_4 inclusiv se obțin în cantități mai mari decît în cazul cînd s-a lucrat la 125 și 135°C (fig. 2, 4, 6, 8, 10).

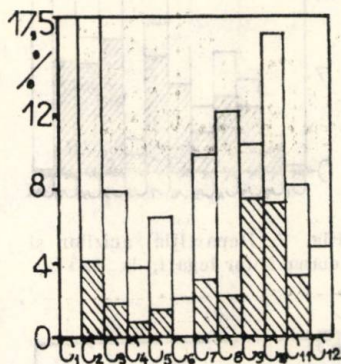


Fig. 2. Repartiția acizilor și cianacizilor liberi, la 115°C.

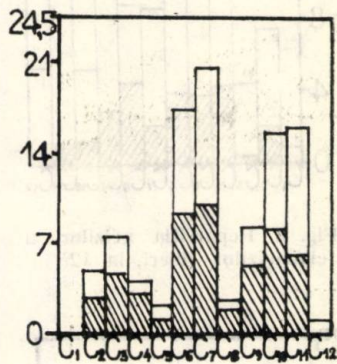


Fig. 3. Repartiția acizilor și cianacizilor legați, la 115°C.

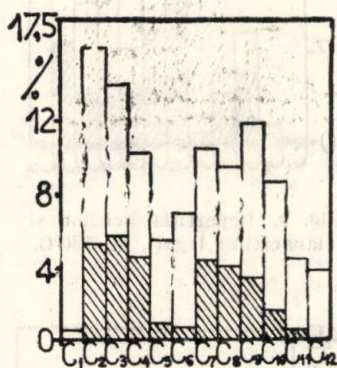


Fig. 4. Repartiția acizilor și cianacizilor liberi, la 120°C.

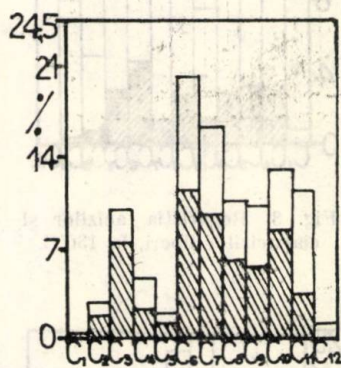


Fig. 5. Repartiția acizilor și cianacizilor legați, la 120°C.

Odată cu creșterea temperaturii de oxidare cresc foarte lent procentele componentului cu un atom de carbon în moleculă (fig. 1).

Pentru toate temperaturile de lucru, prin scindarea esterilor formați în timpul oxidării se formează un amestec care este mai bogat în cianacizi decît în acizi; la 125°C se obțin procente mai ridicate de cianacizi (legați sub formă de esteri), decît în cazul celorlalte temperaturi (fig. 3, 5, 7, 9, 11). Un conținut mai mic în acizi legați sub formă de esteri s-a obținut cînd s-a lucrat la 125°C (fig. 7).

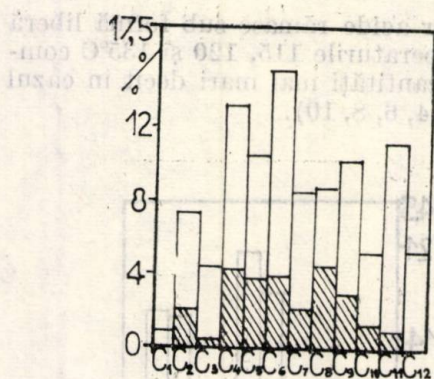


Fig. 6. Repartiția acizilor și cianacizilor liberi, la 125°C.

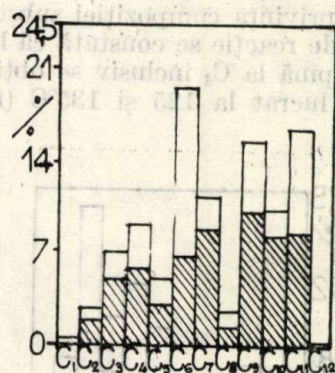


Fig. 7. Repartiția acizilor și cianacizilor legați, la 125°C.

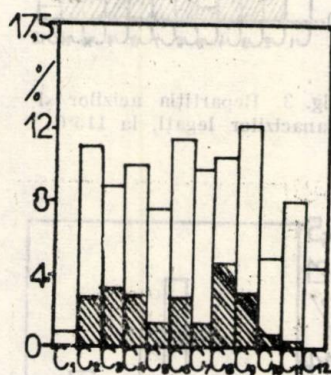


Fig. 8. Repartiția acizilor și cianacizilor liberi, la 130°C.

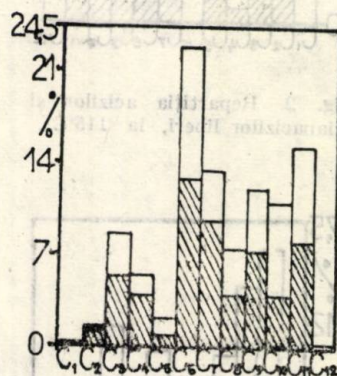


Fig. 9. Repartiția acizilor și cianacizilor legați, la 130°C.

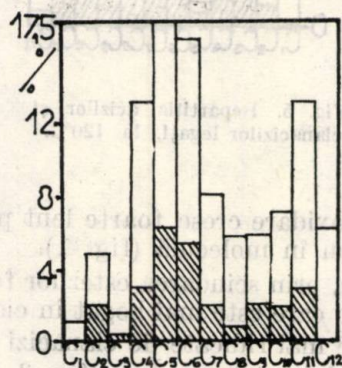


Fig. 10. Repartiția acizilor și cianacizilor liberi, la 135°C.

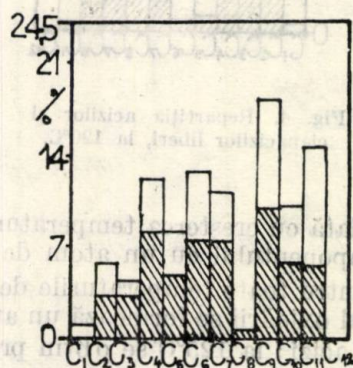


Fig. 11. Repartiția acizilor și cianacizilor legați, la 135°C.

Concluzii

În urma analizei datelor obținute prin determinarea repartiției acizilor și cianacizilor separați la oxidarea lauronitrilului se remarcă faptul că lauronitrilul se poate oxida catalitic în condiții moderate de temperatură. Prin oxidare se obțin și se pot separa acizi și cianacizi atît liberi cît și esterificați.

BIBLIOGRAFIE

1. *H. G. Hagmeyer, Jr.*, Brevet american 2701260, 1 feb., 1955, Chem. Abstr., **50**, 1893 (1956).
2. *C. Michel, E. Jean*, Bull. Soc. chim. France, 1971, 2990; Chem. Abstr., **75**, 117763 (1971).
3. *I. Drimus, M. Trifan*, Rev. Roumaine Chim., **24**, 1185 (1979).
4. *V. Părăușanu, M. Trifan, R. Avram*, Rev. Roumaine Chim., sua tipar

Oxidation of Lauronitrile in the Presence of Cerium Naphtenate.

The composition of the oxidized mass is presented. The acids and cyanoacids repartition was determinated by chromatographic method.

DISCUSSION

In this study the oxidation of cerium in the presence of cerium has been studied. The results show that the oxidation of cerium is accelerated in the presence of cerium. The rate of oxidation is increased by a factor of 10 in the presence of cerium. The results are given in Table I.

REFERENCES

1. J. W. Wiegman, J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 1, 1, 1 (1959).
2. J. W. Wiegman, J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 1, 1, 1 (1959).
3. J. W. Wiegman, J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 1, 1, 1 (1959).
4. J. W. Wiegman, J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 1, 1, 1 (1959).

Received October 1, 1959; revised November 1, 1959.

The composition of the oxidized cerium is given in Table I. The rate of oxidation is increased by a factor of 10 in the presence of cerium.

**STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND UNELE
ASPECTE ALE PROCESELOR DE CAVITAȚIE CARE AU LOC LA
CĂMĂȘILE DE CILINDRI ALE MOTOARELOR CU COMBUSTIE
INTERNĂ**

T. DULĂMIȚĂ, C. DUMITRESCU, E. FLORIAN, D. CHIRCĂ, D. BOJIN*

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor experimentale efectuate pe cămăși de cilindri turnate din fonte cenușii aliate cu crom și molibden care au fost supuse în exploatare unor procese premature de coroziune prin cavitație. Pe lângă cauzele de ordin constructiv și funcțional (temperatură, tensiuni interne) care au favorizat aceste procese, sînt evidențiate și cauze datorate lichidului de răcire. În zonele de coroziune analiza la microsonda electronică a pus în evidență existența unor combinații de calciu provenite din lichidul de răcire, care favorizează procesele de cavitație.

Introducere

Creșterea competitivității motoarelor Diesel, necesită pe de o parte îmbunătățirea unor parametri funcționali (putere, turație, reducerea consumului de carburanți etc), iar pe de altă parte rentabilizarea producției (reducerea consumului de metal, a greutății specifice a motoarelor, creșterea productivității muncii în execuție, reducerea prețului de cost).

Acestor preocupări li se adaugă un obiectiv de maximă importanță — creșterea fiabilității, a siguranței în exploatare a motoarelor. Analiza cauzelor scoaterilor din exploatare a unor motoare Diesel utilizate în tracțiunea feroviară, propulsie navală, foraj, grupuri electrogene etc. a condus la concluzia că scăderea fiabilității se datorește aproape în exclusivitate deteriorării unor elemente constructive de maximă importanță ale motorului: carter, piston, bolț, bielă și, în special, cămașa cilindrului datorită căreia s-a întrerupt funcționarea unor motoare după numai câteva sute ore de utilizare cu toate că prescripțiile de revizie legate de acest reper sînt stabilite la peste 5.000 ore de funcționare.

Analiza macroscopică a unor cămăși de cilindri premature scoase din exploatare a pus în evidență prezența unor zone deteriorate, sub forma unor cavități, pe suprafața care vine în contact cu lichidul de răcire, în timp ce suprafețele care limitează camera de combustie nu prezintă asemenea defecte.

Aspectul acestor cavități precum și zonele unde ele apar de preferință, indică o degradare a materialului prin procese de coroziune (chimică și electrochimică) și coroziune prin cavitație.

Manuscris predat redacției la data de 15 martie 1980

*Prof. dr. ing.; Conf. dr.; ing., Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări ing.; Fizician, Catedra Metalurgie fizică

Prezenta lucrare își propune să evidențieze influența diferiților factori (constructivi, structurali și de exploatare) asupra fenomenelor de coroziune și cavitație — sursă principală a scoaterii din exploatare prematură a cămășilor de cilindri.

Cavitația este fenomenul hidrodinamic de formare locală în fluidele de răcire a unor vapori care se deplasează cu viteză mare pe suprafața solidului, fiind condiționată de scăderea presiunii în fluid pînă la valoarea corespunzătoare formării vaporilor la temperatura respectivă.

În sens fizic, cavitația reprezintă întreruperea continuității fluxului de fluid, cu apariția de goluri în care se separă mici bule de vapori supra-saturați sau de gaze dizolvate. Condensarea bulelor de vapori și de gaze de cavitație care ajung ulterior prin deplasare într-o zonă de presiune normală sau crescută este însoțită de unificarea suprafețelor bulelor, comprimarea lor și, prin urmare, creșterea presiunii. Formarea nucleelor de cavitație, ca și distrugerea lor depind de creșterile și de scăderile locale ale presiunii fluidului care spală suprafețele solide supuse fenomenului de cavitație.

Cavitația este un proces, inerent funcționării motoarelor cu combustie internă, care afectează în mod inevitabil suprafețele în contact cu lichidul de răcire. Efectele cavitației asupra organelor de mașină respective se manifestă prin procese de coroziune chimică, care prin amplexarea lor pot determina scoaterea timpurie din exploatare a acestora.

La motoarele cu combustie internă, variația presiunii în lichidul de răcire se produce în principal sub acțiunea vibrațiilor suprafețelor de contact ale materialului metalic cu lichidul de răcire și ca rezultat al schimbărilor bruște de viteză ale fluidului de răcire. În zonele în care apar maxime locale de presiune, nucleele de cavitație se distrug prin impactul lor cu suprafața spălată de lichid, șocul produs de această lovire constituind factorul determinant al coroziunii erozive a cămășilor de cilindru și carterelor.

Cauza principală care produce degradarea prin cavitație a acestor organe de mașină o constituie variația presiunii în mediul de răcire ca urmare a vibrațiilor cu frecvențe sonore sau ultrasonore a detaliilor supuse acestei solicitări. Această presiune alternativă prezentă în lichidul de răcire, la o anumită intensitate, produce formarea și distrugerea nucleelor de cavitație, generînd șocuri hidraulice și temperaturi ridicate pe suprafețele de contact.

Principalii factori care determină și influențează desfășurarea proceselor prin care se manifestă fenomenul de cavitație sînt structura și proprietățile stratului superficial al materialului cămășilor de cilindri, microgeometria suprafeței exterioare spălată de lichidul de răcire în timpul funcționării, regimul mecanic și termic al solicitării, compoziția chimică, puritatea, regimul termic și hidraulic al apei de răcire, factorii constructivi și geometrici, precum și condițiile de montare a cămășii de cilindru și a altor componente ale motorului.

Parte experimentală

Cercetările experimentale au fost efectuate pe probe reprezentative prelevate din cămăși de cilindri degradați în exploatare. Desfășurarea lucrărilor experimentale a fost condusă în sensul evidențierii problemelor

legate de modificările structurale în exploatare ale materialului cămășilor de cilindri sub acțiunea proceselor care intervin în timpul funcționării (temperatura de încălzire, tensiuni de lucru) precum și a proceselor care se datoresc mediului de răcire și a abaterilor acestuia de la compoziția chimică prescrisă sau utilizării modificatorilor.

Prin folosirea unor metode moderne de cercetare, precum tehnica microscopiei electronice, se încearcă punerea în evidență a modificărilor de compoziție chimică la interfața metal-lichid de răcire, iar prin analize difractometrice cu raze X se urmărește punerea în evidență a distribuției tensiunilor interne în diversele zone ale cămășilor de cilindri deteriorate în exploatare.

În tabelul 1 se prezintă compozițiile chimice ale fontelor cenușii din care au fost executate cele patru cămăși de cilindri supuse cercetărilor experimentale.

Tabelul 1

Proba	Compoziția chimică %							Duritate HB
	C	S	P	Si	Mn	Cr	Mo	
0	3,47	0,07	0,30	2,15	0,61	0,25	0,24	231
2	3,25	0,06	0,33	1,88	0,74	0,23	0,30	223
3-2	3,47	0,05	0,31	2,02	0,66	0,20	0,24	228
13-3	3,52	0,03	0,32	2,01	0,68	0,39	0,27	238

În fig. 1 se prezintă macrografiile unor probe aflate în diverse stadii de deteriorare a suprafeței de contact cu lichidul de răcire. Sînt evidențiate succesiv procese de coroziune în fază incipientă și în fază avansată în diverse zone de pe suprafața cămășii de cilindru.

În fig. 2 se prezintă secțiuni transversale efectuate prin materialul deteriorat, prin care se evidențiază diverse modalități de pătrundere spre interior a procesului de coroziune. Este de remarcat escavarea materialului și pătrunderea coroziunii în zone învecinate, fără ca suprafața cămășii de cilindru să fie integral afectată.

În fig. 3a se prezintă micrografia optică a materialului cămășii de cilindru într-o zonă deteriorată, iar în fig. 3b micrografia materialului într-o zonă neafectată de coroziune. Din analiza fig. 3a rezultă că interfața material metalic-lichid de răcire este puternic corodată. Extremitățile necorodate sînt alcătuite aproape în exclusivitate din eutectic fosforos; cavitățile de coroziune sînt formate preferențial pe lamelele de grafit, sugerînd ipoteza că aceste elemente constituie suporti de umectare locală internă a materialului metalic. Structura materialului în zona neafectată (fig. 3b) este alcătuită din perlită + grafit + eutectic fosforos, corespunzătoare compoziției chimice prezentate în tabelul 1.

Informații prețioase asupra modificărilor structurale și de compoziție chimică sînt oferite de cercetările efectuate la microsonda electronică. Cercetările experimentale au fost efectuate pe o microsondă electronică de proveniență japoneză de tipul JXA5A. În fig. 4a se prezintă imaginea de compoziție într-o zonă din suprafața deteriorată a cămășii de cilindru. Sînt evidențiate modificări structurale ale materialului masei de bază în

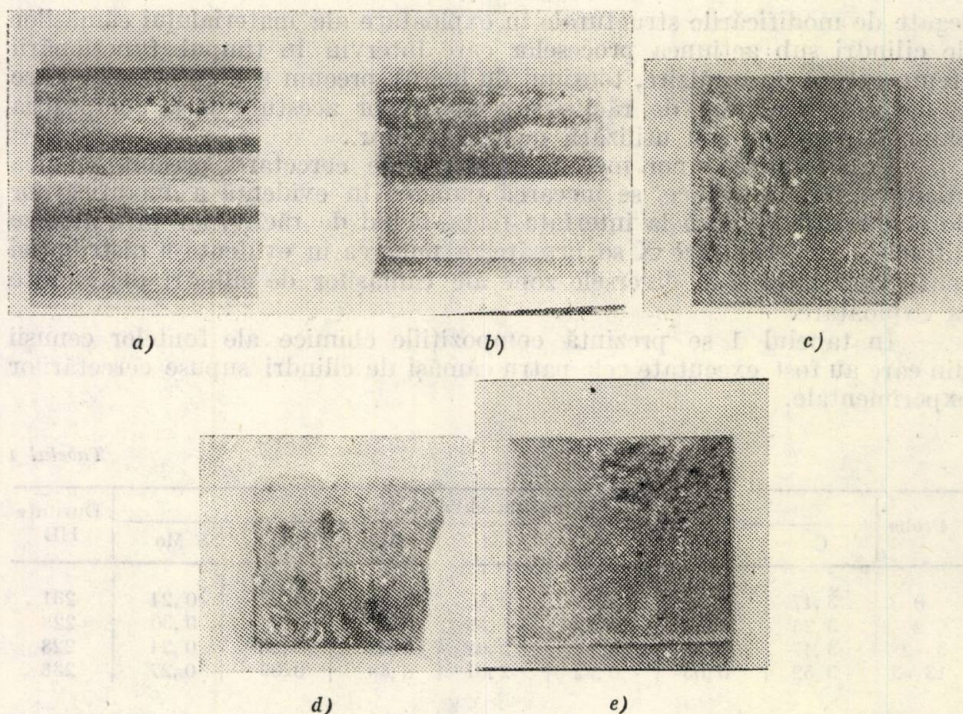


Fig. 1. Macrografiile unor probe în diverse stadii de deteriorare. Mărire 1:1.

- a) stadiu incipient la guler;
- b) stadiu avansat la guler;
- c) stadiu incipient la intrarea lichidului de răcire;
- d) stadiu avansat la intrarea lichidului de răcire;
- e) stadiu incipient la 1/2 l cămașe de cilindru

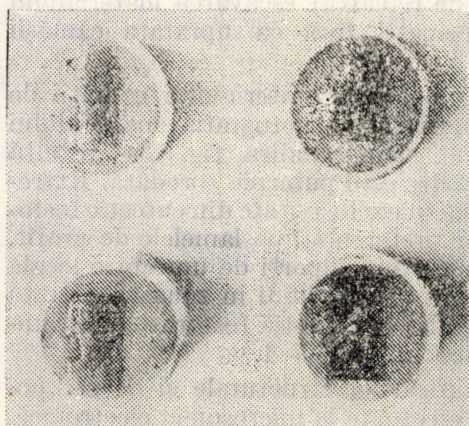


Fig. 2. Macrografiile unor secțiuni transversale ale probelor deteriorate. Mărire 1:1.

zonele din vecinătatea filamentelor de grafit. Profilul curbelor de variație a compoziției chimice pe direcția verticală analizată (calciu și siliciu) prezentate în fig. 4b confirmă modificările structurale survenite în supra-

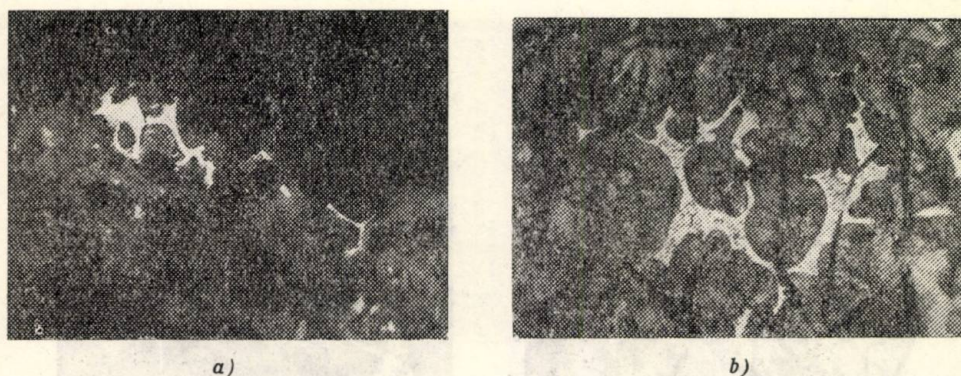


Fig. 3. Micrografiile optice ale probei 13-2.
a) în zona de corozivare. Atac nital 2%. Mărire 120 : 1
b) în zona neatacată. Atac nital 2%. Mărire 340 : 1

fața deteriorată; se înregistrează creșteri prin salturi de compoziție în ceea ce privește conținutul de Ca și Si la traversarea zonelor cu modificări structurale.

Imaginea de raze X privind repartitia Si (fig. 4c) precum și imaginea de raze X privind repartitia Ca (fig. 4d) în microaria analizată confirmă segregarea acestor elemente în zonele respective. Segregările de siliciu sînt normale, întrucît, în medie, el este prezent în fontă în proporție de circa 2%. Existența calciului nu a fost pusă în evidență în compoziția chimică și nici în zone din interiorul materialului, îndepărtate de suprafața deteriorată (fig. 4e).

Cercetările efectuate la microsonda electronică pun în evidență modificări structurale remarcabile ale materialului masei de bază în vecinătatea filamentelor de grafit (fig. 5). Analizele efectuate confirmă prezența calciului în aceste microzone. În zone mai îndepărtate de suprafața afectată masa materialului de bază este neafectată.

Cercetările experimentale efectuate utilizînd tehnica difractometrie cu raze X în vederea determinării distribuției microtensiunilor interne pe generatoarea cîmășii cilindrului au fost efectuate pe un difractometru tip TUR M61, utilizînd radiație filtrată Co, $K\alpha$ cu lungimile de undă : $CoK\alpha = 1,78892 \text{ \AA}$, $CoK\alpha = 1,79278 \text{ \AA}$ și $CoK\alpha_{med} = 1,79021 \text{ \AA}$:

Ca element de filtrare a fost folosit fierul. Cercetările au fost efectuate cunoscînd că atît solicitările statice cit mai ales cele dinamice produc, în timp schimbări importante în structura microscopică și substructura unui material metalic. Au fost realizate difractograme pe trei poziții diferite din secțiune, pe generatoarea cîmășii de cilindru (fig. 6a).

În fig. 6a se prezintă macrografia probei 2 în care sînt poziționate zonele în care au fost efectuate determinările iar în fig. 6b, c și d curbele reprezentînd variația intensității radiației difractate în funcție de unghiul de difracție. Studiul comparativ al tensiunilor de ordinul II între cele trei zone ale cîmășii de cilindru a fost realizat pe baza maximelor de difracție produse prin difracția radiației X pe planele (110) ale fazei (fig. 6,b,c și d).

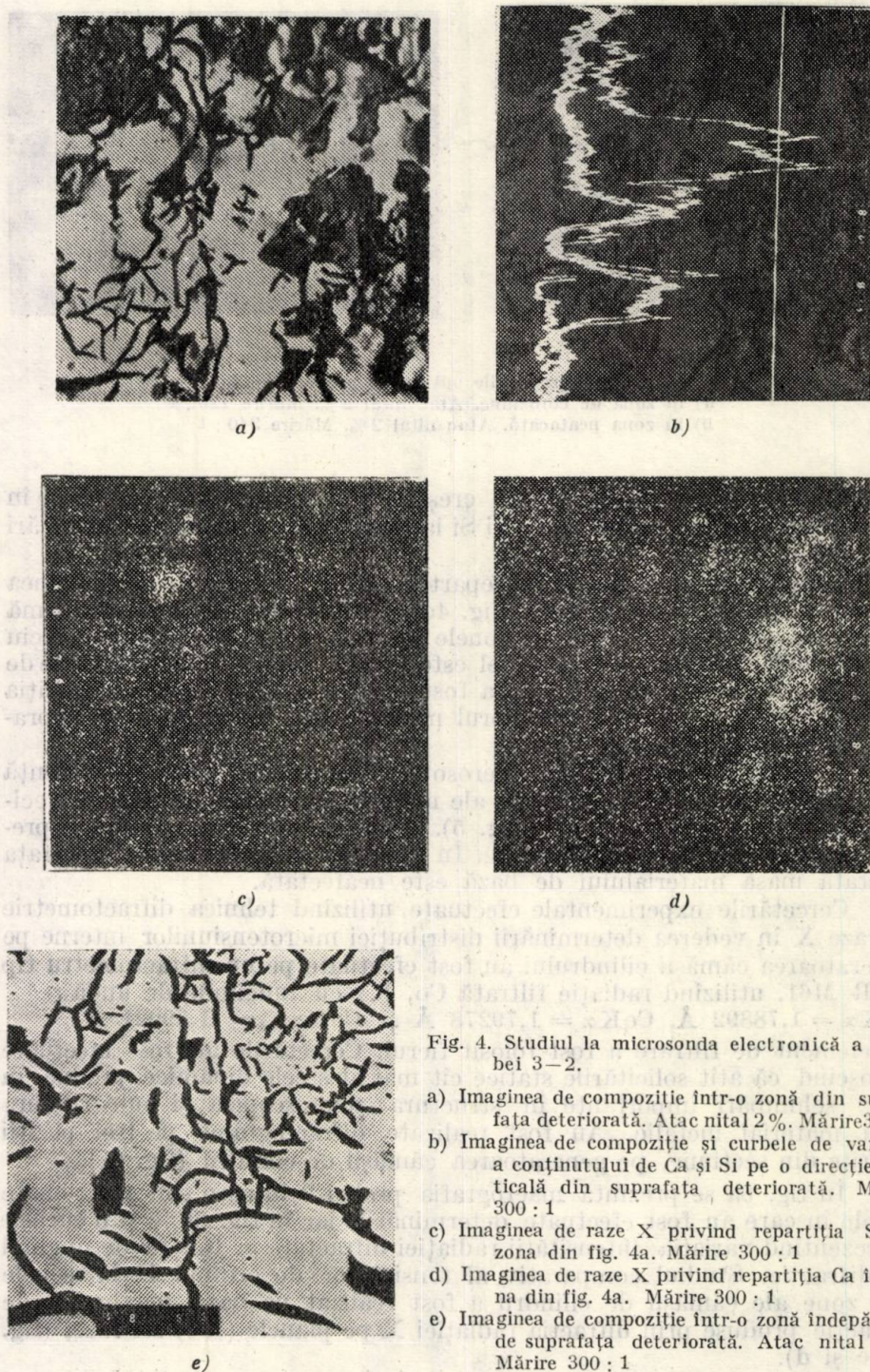


Fig. 4. Studiul la microsonda electronică a probei 3-2.

- a) Imaginea de compoziție într-o zonă din suprafața deteriorată. Atac nital 2 %. Mărire 300 : 1
- b) Imaginea de compoziție și curbele de variație a conținutului de Ca și Si pe o direcție verticală din suprafața deteriorată. Mărire 300 : 1
- c) Imaginea de raze X privind repartiția Si în zona din fig. 4a. Mărire 300 : 1
- d) Imaginea de raze X privind repartiția Ca în zona din fig. 4a. Mărire 300 : 1
- e) Imaginea de compoziție într-o zonă îndepărtată de suprafața deteriorată. Atac nital 2 %. Mărire 300 : 1

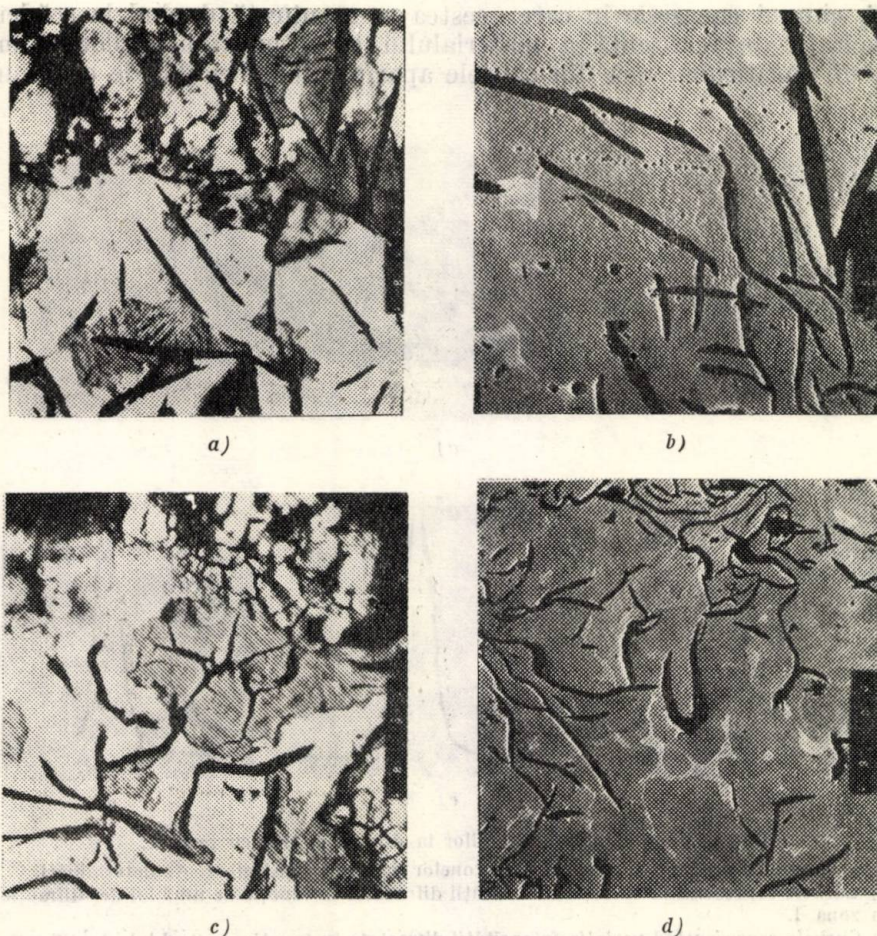


Fig. 5. Studiul comparativ la microsonda electronică a unor suprafețe deteriorate în exploatare și a unor suprafețe neatacate.

- a) Imaginea de compoziție a probei 2 într-o zonă din suprafața deteriorată. Atac nital 2%. Mărire 600 : 1
- b) Imaginea de compoziție a probei 2 într-o zonă îndepărtată de suprafața deteriorată. Atac nital 2%. Mărire 600 : 1.
- c) Imaginea de compoziție a probei 13—2 într-o zonă din suprafața deteriorată. Atac nital 2%. Mărire 600 : 1.
- d) Imaginea de compoziție a probei 13—2 într-o zonă îndepărtată de suprafața deteriorată. Atac nital 2%. Mărire 600 : 1.

Din difractograme rezultă că aceste maxime de difracție apar la unghiul $\theta = 25^{\circ}20'$ iar lățimile lor calculate la jumătatea intensității maxime sînt de : $\pi \cdot 10^{-2}/13,8$ rad pentru poz. 1 ; $\pi \cdot 10^{-2}/12,0$ rad pentru poz. 2 ; $\pi \cdot 10^{-2}/13,2$ pentru poziția 3.

Avînd în vedere că lățimile liniilor sînt proporționale cu tensiunile de ordinul II și implicit cu densitatea de dislocații, se poate conchide că, în zonele puternic corodate, tensiunile de ordinul II au valorile cele mai

mari, câmpul energetic în care acestea se manifestă ducând la scăderea capacității de rezistență a materialului la acțiunea agenților chimici externi, constituind una din cauzele apariției fenomenului de coroziune.

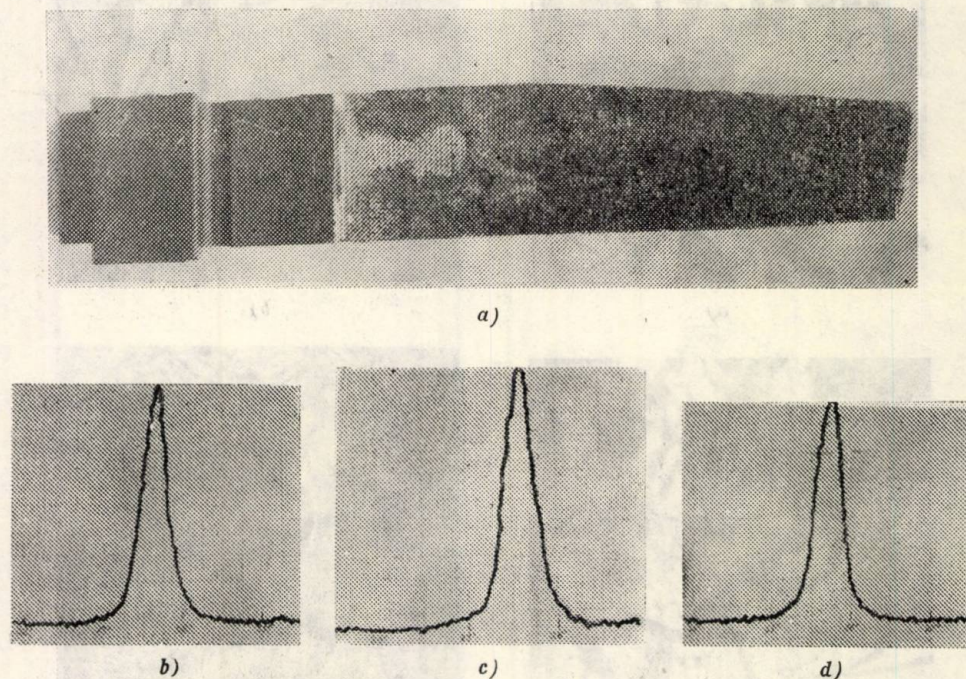


Fig. 6. Studiul microtensiunilor la difractometrul cu raze X.

- a) Macrografia probei 2 cu poziționarea zonelor în care au fost efectuate determinări.
- b) Curbele reprezentând variația intensității difractate în funcție de unghiul de difracție în zona I.
- c) Curbele reprezentând variația intensității difractate în funcție de unghiul de difracție în zona II.
- d) Curba reprezentând variația intensității difractate în funcție de unghiul de difracție în zona III.

Concluzii

Cercetările de microscopie optică pun în evidență, la interfața material metalic — lichid de răcire, efecte de deteriorare puternică a materialului prin procese de coroziune chimică și eroziune. Extremitățile necorodate din aceste zone sînt alcătuite, aproape în exclusivitate din eutectic fosforos. Cavitățile de coroziune sînt plasate pe filamente de grafit.

Din studiile și cercetările efectuate cu ajutorul microsondei electronice rezultă următoarele :

— Fosforul se găsește, așa cum era de așteptat, concentrat în eutecticul fosforos al fontelor. Cromul se află într-o măsură mai ridicată concentrat în eutecticul fosforos și, în măsură mai mică, dizolvat în matricea

de perlită. Analizele de molibden nu au avut ca rezultat punerea concretă în evidență a acestui element (probabil că conținutul respectiv nu intră în sensibilitatea aparatului);

— Forma, mărimea și repartitia grafitului în masa de bază perlitică scot în evidență existența unor separări de grafit fin alternînd cu separări grosolane. Grafitul este repartizat, de predilecție, în rozete;

— În zonele din imediata vecinătate a suprafeței deteriorate au fost puse în evidență concentrări de calciu și siliciu; concentrările de calciu sînt provenite probabil din lichidul de răcire;

— În zonele din suprafața deteriorată sînt evidențiate modificări structurale în directă legătură cu filamentele de grafit, sugerînd ideea că lichidul de răcire, la temperatura de lucru, a pătruns prin efecte de cavitație pe adîncimi microscopice spre interior.

Cercetările de difractometrie cu raze X pun în evidență existența unor tensiuni de ordinul II ale căror valori sînt mai ridicate în zonele puternic corodate. Din punct de vedere constructiv și funcțional, aceste zone sînt mai puternic solicitate la vibrații.

BIBLIOGRAFIE

1. *Ivancenco, N. N., A. A. Seuridin, M. D. Nikitin.*, Kavitaționnie razruşenia v dizelnuh. Masinostroenie, Leningrad, 1970.
2. *Wiegand, H. M.T.Z.*, mai, 1966.
3. *Pflaum, W., V. Tandara, M.T.Z.*, martie, 1969.
4. *Witzky, I., M.T.Z.*, februarie 1967.

Experimentelle Untersuchungen über Korosionsprozesse bei Automotorzylinder von Graugusseisen

Es wird gezeigt die Ergebnisse die bei experimentelle Untersuchungen auf von Cr und Mo legierte Graugusseisen Motorzylinder bekommen sind. Neben anderen Ursachen wie Konstruktion und Dauerbetrieb (Temperatur und inneren Spannungen) gibt es auch einige Ursachen die von Abkühlflüssigkeit abhängig sind. Bei Korosionszonen die Untersuchungen mit elektronische Mikrosonda zeigen Kalzium-Verbindungen die Korosions verhalten erleichten haben.



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice :

„Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicii din București” și „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicii din București” и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicii din București” and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondence regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicii din București” et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie**

1981 APR 2 8

Lei 20

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE—METALURGIE

**TOMUL XLII NUMĂRUL 4 ANUL 1980
OCTOMBRIE—DECEMBRIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Clorănescu Nenitescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
Import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



Sumar

MATEMATICĂ

Cornelia Niculescu

Operatori complecși și ecuații diferențiale atașate 3

Л. К. Десимирова:

Замечания об одной работе Д. Пиргова и Л. Стойчева о неприводимости целочисленных многочленов (I). 7

FIZICĂ

Iuliana Cuculescu, Ana Enache, O. Savin

Putere rotatorie în mixtura clorură de colesteril + laurat de colesteril . . 9

Maria Honciuc, E. Sofron, D. Gîrlașu

Corelarea proprietăților electrice cu efectul de memorie la o mixtură binară colesterică 15

CHIMIE

Rodica Vilcu, Aura Gref

Efecte de solvatare în sistemul $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ evaluate din determinări de numere de transport 23

D. Negoiu, Ileana Șerban

Combinatii complexe cationice ale iridiului (I) și iridiului (III) cu tribenzilarsina 31

Olimpia Zdrafcu, Maria Brezeanu

Combinatii complexe polinucleare ale molibdenului (VI). Combinatii complexe polinucleare conținând molibden și bismut. II 39

P. Popescu, E. Segal

Reducerea oxidului de nichel pe suport nereductibil. 2. Cinetica reducerii 47

Mihaela Hillebrand, Elena Volanschi, A. Missir

Studiul I.R. al unor tioureide cu acțiune fiziologică potențială 55

Aura Căilean, Cristina Mandravel

Parametrii structurali și termodinamici caracteristici unor sisteme donor-acceptor 65

Luminița Vlădescu

Quantitative Determination of Iron in Polyvinylchloride I. Methods for Converting Iron in Solution 69

D. Constantinescu, C. Ghiga, V. Cotîrță

The Dissolution of Zn in Alkaline Solution 73

Ioana Jitaru, Magdalena Dinculescu, Mariana Bicher

Combinatii complexe ale Co (III) cu etilendiamina și 3-amino-propanol 81

METALURGIE

Rodica Apostolescu

Studiul microscopie al zgurilor stibioase rezultate la prelucrarea nămolurilor anodice de la electroliza plumbului 91

I. Ripoșan, M. Chișamera, F. Kelemen

Comportarea la șoc termic a fontelor cu grafit lamelar și nodular . . 97

MATEMATICĂ

C.Z. : 517.93
517.948.35

OPERATORI COMPLECȘI ȘI ECUAȚII DIFERENȚIALE ATAȘATE

CORNELIA NICULESCU *

În lucrare sînt introduși doi operatori similari operatorului de derivare areolară definit de D. Pompeiu și sînt anunțate cîteva date rezultate relativ la funcțiile metaarmonice.

Fiind dată funcția complexă de variabilă complexă

$$f(z) = u(x, y) + iv(x, y), \quad i = \sqrt{-1}$$

se pot introduce doi noi operatori, analogi derivatei areolare a lui D. Pompeiu, operatori pe care îi definim prin

$$\frac{\mathfrak{D}f}{\mathfrak{D}z} = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) (u - iv)$$

$$\frac{\delta f}{\delta z} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) (u - iv)$$

Acești operatori se bucură de proprietăți analoage cu cele cercetate de D. Pompeiu**. În lucrarea de față ne ocupăm de rezolvarea ecuațiilor diferențiale de forma

$$\frac{\mathfrak{D}f}{\mathfrak{D}z} = \lambda f + \mu; \quad \frac{\delta f}{\delta z} = \lambda f + \mu,$$

unde presupunem că

$$\lambda = a + ib; \quad \mu = c + id$$

iar a, b, c, d sînt funcții de x, y sau constante date.

Manuscris predat redacției la data de 27 martie 1980

* Lector Catedra Matematicii II

** C. Pompeiu : Sur une classe de fonctions (R. del circolo Matem. di Palermo, XXIII, pag. 108).

Putem da o formă concretă acestor ecuații folosind notațiile introduse de matematicianul *Alex. Proca*, adică notînd

$$z = x + iy; \quad \bar{z} = x - iy$$

$$\bar{f}(z) = u - iv$$

atunci ecuațiile de mai înainte devin

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{z}} = \lambda f + \mu; \quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial z} = \lambda f + \mu$$

Dacă se cunoaște o soluție particulară f_0 , atunci ecuațiile se reduc la forma

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{z}} = \lambda f; \quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial z} = \lambda f,$$

sau sub formă reală, la sistemul echivalent (primei ecuații):

$$(A) \quad \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} = au - bv \\ \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = -(av + bu) \end{cases}$$

În cazul particular $a = 1, b = 0$, obținem sistemul prin care *D. Pompeiu* definește funcția complexă exponențială.

Pentru a găsi unele rezultate apropiate de cele cunoscute în cazul funcțiilor monogene, vom introduce *laplace-ienii* corespunzători componentelor u și v ; vom avea

$$\Delta u = (a^2 + b^2)u + (a'_x - b'_y)u - (a'_y + b'_x)v$$

$$\Delta v = (a^2 + b^2)v - (a'_x - b'_y)v - (a'_y + b'_x)u$$

Citim acum pe aceste ecuații următoarele rezultate:

1). Dacă $\lambda = \text{const.}$, atunci u și v sînt funcții metaarmonice, adică satisfac ecuația de forma:

$$\Delta \theta = \lambda \theta$$

2) Dacă $\lambda = \text{funcție monogenă de variabile complexă } z$, atunci u, v satisfac o ecuație de tip metaarmonic de forma

$$\Delta \theta = |\lambda|^2 \theta \quad |\lambda|^2 = a^2 + b^2$$

3) Dacă λ îndeplinește condiția

$$a'_y + b'_x = 0$$

deci

$$\lambda = \frac{\partial \varphi}{\partial x} - i \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \varphi \in C_1$$

atunci componentele satisfac ecuația

$$\Delta \theta = m(x, y) \theta$$

m fiind o funcție cunoscută.

4) Se mai poate observa că, dacă u și v sînt soluții ale sistemului (A), atunci

$$u_1 = au + bv; v_1 = bu - av$$

formează o altă pereche de soluții. Mai departe nu putem merge, căci $u_2 = (a^2 + b^2)u$; $v_2 = (a^2 + b^2)v$; [$u_2 = au_1 + bv_1$; $v_2 = bu_2 - av_1$].

5) În cazul general cînd λ este o funcție oarecare, u și v vor satisface ecuații cu derivate parțiale de ordin mai înalt, fapt ce prezintă dificultăți în cercetarea soluțiilor, așa cum s-a arătat în lucrările lui D. Pompeiu și G. Călugăreanu, pentru operatorul derivatei areolare.

Complex Operators and Associated Differential Equations

In this note two operators, similar to the operator $\frac{\partial}{\partial \bar{z}}$ of D. Pompeiu are introduced and some results on the metaarmonic functions are listed.

ЗАМЕЧАНИЯ ОБ ОДНОЙ РАБОТЕ Д. ПИРГОВА И Л. СТОЙЧЕВА О НЕПРИВОДИМОСТИ ЦЕЛОЧИСЛЕННЫХ МНОГОЧЛЕНОВ [1]

Л. К. ДЕСИМИРОВА*

В работе показано, что основные результаты авторов [1] — теорема 2 и следствие 2 из [1] являются тривиальными следствиями из теоремы 1 G. Polya из [2].

Свое исследование авторы мотивируют фактом, что теорема 2 G. Polya из [2] и улучшенная теорема А. Брауера их [3] не отвечают полностью вопросу в каких случаях целочисленный многочлен степени n , принимающий при n различных целых значениях x одно и то же простое число p или $-p$, неприводим в поле рациональных чисел R .

Основные результаты авторов-теорема 2 и следствие 2 из [1]:

Теорема 2 из [1]. Целочисленный многочлен $f(x)$ степени n неприводим в R или разлагается в произведении двух многочленов одинаковой степени, если $f(x)$ принимает при n различных целых значениях $x, x_1, x_2, \dots, x_n$ одно и то же простое число p и $|x_i - x_j| > 2p, i \neq j, i, j = 1, 2, \dots, n$.

Следствие 2 из [1]. Целочисленный многочлен $f(x)$ степени $n \geq 6$ неприводим в R если принимает при n различных целых значениях $x, x_1, x_2, \dots, x_n$ одно и то же простое число p и $|x_i - x_j| > 2p, i \neq j, i, j = 1, 2, \dots, n$.

Цитированные результаты авторов [1], это тривиальные следствия из другой теоремы G. Polya из [2];

Теорема 1 из [2]: Целочисленный многочлен $f(x)$ степени n неприводим в R если при n различных целых значениях $x, x_1, x_2, \dots, x_n$,

принимает значения $f(x_i) \neq 0$ и $|f(x_i)| < \left(\frac{d}{2}\right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)!$

$$d = \min |x_i - x_j|, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad i \neq j,$$

Рассматриваемые в [1] многочлены можно представить в виде

$$f(x) = a_0 \prod_{i=1}^n (x - x_i) + p, \quad x_i \neq x, \text{ для } i \neq j, \quad d = \min |x_i - x_j| \geq 2p + 1$$

Принято в редакцию 29 январь 1980

* Проф. Химико технологический институт, София

Применим для этих многочленов $f(x)$ теорему 1 из [2]. Так как $f(x_i) = p = |f(x_i)|$ и очевидно, что $p < \left(\frac{2p+1}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)!$ из теоремы 1 из [2] следует, что многочлены $f(x)$ неприводимы в R если $n \geq 2$. Этим тривиально получили результат более сильный чем теорема 2 из [1] и следствия 2 из [1].

Из очевидного неравенства $m < \left(\frac{m+1}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)!$, которое выполняется для целых m и $n \geq 3$ из теоремы 1 из [2] следует, что многочлены вида $F(x) = a_0 \prod_{i=1}^n (x - x_i) \pm m$ неприводимы в R если

$$|x_i - x_j| \geq m + 1, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad m \geq 1, \quad n \geq 3.$$

Аналогично, если $m > 2$ и $|x_i - x_j| \geq m$, $i \neq j$, $i, j = 1, 2, \dots, n$, многочлены вида $\Phi(x) = a_0 \prod_{i=1}^n (x - x_i) \pm m$, также вследствие теоремы 1 из [2], неприводим в R для $n \geq 3$, ввиду того что выполняется неравенство

$$m < \left(\frac{m}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)!$$

Рассматриваемые в [1] многочлены являются частным случаем класса многочленов вида $F(x)$ для $m \geq 1$ и частным случаем класса $\Phi(x)$ для $m > 2$. Все они только неприводимые, если $n \geq 3$.

Видно, что непосредственное применение теоремы 1, опубликованная Г. Поля в работе [2], цитируемая авторами [1], опять тривиально привело к результатам для многочленов типа $F(x)$, $\Phi(x)$, которые более сильные и общие, чем основные результаты авторов [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Pirgov, L. Stoitschev „Über eine Klasse der irreduzibiliten ganzzahligen Polynomen“ Bul. Inst. „G.G.-Dej“ Bucarest XXXI, 1970, 3.
2. G. Polya, Jahr der Deutsch. Math. Ver 28, 1919, 31—40.
3. A. Brauer, Jahr der Deutsch. Math. Ver 49, 1934, 124—125.

Observații la lucrarea D. Pirogov, L. Stoilev
„Ireductibilitatea polinoamelor întregi”

În această notă se demonstrează rezultatele de bază din lucrarea citată în titlu ca niște consecințe imediate ale unei teoreme a lui G. Polya [2].

FIZICĂ

C.Z. : 535.56:547.923

**PUTERE ROTATORIE ÎN MIXTURĂ
CLORURA DE COLESTERIL + LAURAT DE COLESTERIL**

IULIANA CUCULESCU, ANA ENACHE, O. SAVIN *

Puterea rotatorie în funcție de lungimea de undă în domeniul spectral vizibil a fost determinată pentru mixtura colesterică compensată clorură de coles-teril și laurat de coles-teril 74 : 26 % molar și pentru aceeași mixtură conținând ca „oaspete” rhodamină 6G în raportul 1 :100 molar. Dependența puterii rotatorii de $1/\lambda^2$ pentru mixtura gazdă a verificat modelul teoretic al lui de Vries (1).

Considerații generale

Studiind puterea rotatorie optică a unei structuri colesterice heli-coidale compensate, este posibil să se observe inversia helicei indusă termic și modul cum este perturbată structura sub acțiunea unui câmp electric.

O tratare riguroasă a puterii rotatorii optice a cristalelor lichide coles-terice a fost elaborată de către de Vries [1]. Modelul său se bazează pe presupunerea că structura colesterică este formată dintr-un șir de straturile monomoleculare optic active. Straturile consecutive sînt rotite cu

un unghi $\varphi = 360 \cdot \frac{a}{Z}$ unde a este grosimea fiecărui strat individual și

Z este pasul structurii colesterice. Axa optică a structurii helicoidale este identică cu axa elicei h , în timp ce axele optice ale straturilor individuale, fiecare reprezentînd un cristal uniaxial, sînt perpendiculare pe axa helicei. Vectorul electric al fascicolului luminos incident care se propagă în direc-ția h a cristalului lichid colesteric, traversează un aranjament de straturi cristaline uniaxiale, optic pozitive. Dacă fascicolul luminos este liniar polarizat, va suferi o refracție cînd trece de la un strat la următorul și rezultatul este rotația planului de polarizare. Aplicînd o teorie electro-

magnetică, de Vries [1] a calculat că rotația specifică se poate exprima printr-o relație de forma :

$$r = \frac{360}{Z} \frac{\alpha^2}{8\lambda'^2 (1 - \lambda'^2)} \frac{\text{gr}}{\text{cm}} \quad (1)$$

unde $\alpha = \frac{\Delta n}{n}$ este birefringența relativă a unui singur strat molecular,

n fiind indicele de refracție mediu ; $\lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0}$, λ_0 fiind lungimea de undă corespunzătoare maximului de reflexie, caracteristică cristalelor lichide colectorice și λ este lungimea de undă a fascicolului incident pe probă. Pentru o structură colesterică cu pas mare și considerînd $\lambda_0 = nZ$ ($\lambda' \ll 1$) relația (1) se poate scrie sub forma :

$$r = \frac{360}{8\lambda^2} \cdot Z (\alpha n)^2 \quad (2)$$

unde Z este pasul cristalului colesteric.

Din ecuația (2) rezultă că rotația optică își schimbă semnul cu schimbarea sensului de înșurubare al helicei $r > 0$ și $Z > 0$ indică o helice rotită spre dreapta, făcîndu-se convenția că observatorul privește în direcția luminii incidente, rotația spre dreapta producîndu-se în sensul acelor ceasornicului. Dacă se produce o schimbare a sensului rotației structurale apărînd ca o consecință inversia structurii helicoidale, în mod necesar, pasul tinde la infinit. Dacă inversia este indusă de temperatură, funcția $Z(T)$ are un pol pentru $T = T_{inv} = T_{nem}$. Rotația optică va tinde și ea în acest caz la ∞ așa cum indică relația (2). De fapt pentru $Z \rightarrow \infty$ rotația optică nu mai poate fi definită și lumina emergentă va fi circular polarizată, formal acestea corespund unei rotații optice infinite. Rotația optică propriu-zisă este o proprietate bine definită numai dacă proba este în așa fel ordonată încît axa helicei să fie paralelă cu direcția luminii incidente. Cînd variază temperatura în cazul mixturii compensate și textura se schimbă de la planară la conic focală la textura cu amprente și apoi nematică, dacă se înregistrează diagramele polare, adică intensitatea luminii transmise de sistemul polarizor liniar, probă, analizor liniar, pentru diferite unghiuri între analizor și polarizor, rotația planului de polarizare va depinde de tipul de textură, adică de numărul de molecule a căror axă rămîne perpendiculară pe direcția de propagare a fascicolului liniar polarizat.

În această situație, rotația optică scade cu creșterea pasului în timp ce mixtura se transformă din colesterică în nematică, deoarece în fază nematică toate moleculele sînt paralele cu direcția cîmpului electric aplicat și totodată cu direcția de propagare a fascicolului luminos liniar polarizat. Deci în faza nematică diagramele polare nu sînt rotite, intensitatea luminii transmise fiind minimă pentru extincție ($A \perp P$) și maximă pentru ($A \parallel P$) respectîndu-se legea Malus, $I = I_0 \cos^2 \alpha$, unde I este intensitatea luminii transmise și α este unghiul între polarizor și analizor.

Efectul cîmpului electric aplicat mixturilor colesterice compensate, la o temperatură dată, diferită de T_{nem} , produce același efect ca și variația temperaturii într-un interval cuprinzînd temperatura de compensare adică produce transformarea de fază colesteric-nematic [2-7].

Înregistrarea diagramelor polare la diferite valori ale cîmpului aplicat oferă posibilitatea de urmărire a dinamicii acestei transformări [4, 5].

Experimental

În lucrarea de față sînt prezentate rezultatele măsurării puterii rotatorii pentru mixtura colesterică compensată clorură de colesteril + laurat de colesteril 74 : 26 % molar-gazdă și pentru aceeași mixtură în în care s-a introdus ca oaspete rhodamină 6G în raportul 1:100 moli oaspete-gazdă. Parametrii care au variat au fost: lungimea de undă, temperatura și cîmpul electric aplicat probelor.

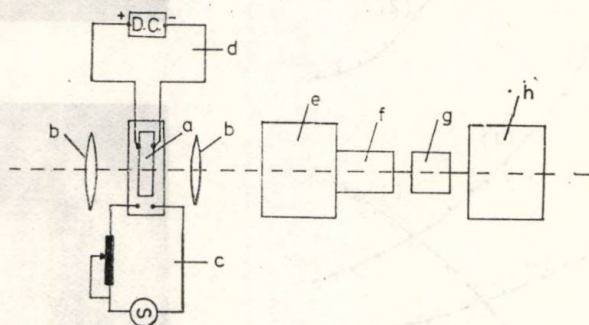


Fig. 1 Aranjamentul experimental folosit pentru înregistrarea puterii rotatorii, detectînd transmisia la diferite lungimi de undă în funcție de unghiul între axele polarizorilor

a — proba cu cristal lichid; b — polaroizi; c — termostatarea probei; d — montaj pentru aplicarea cîmpului electric; f — fotomultiplicator; g — amplificator; h — înregistrator

Măsurarea puterii rotatorii s-a realizat într-un aranjament experimental care este reprezentat schematic în fig. 1. Probele termostatate, cu electrozii tratați mecanic pentru obținerea orientării planare au fost plasate între doi polaroizi liniari. Sistemul a fost iluminat cu lumină provenind de la un bec de tungsten alimentat stabilizat. Semnalul luminos transmis de proba plasată între polaroizi a trecut în continuare prin monocromatorul SPM 2, fiind detectat cu un fotomultiplicator EMIQ 858, amplificat și înregistrat cu un graphispot de tip Sefram. S-a considerat ca putere rotatorie mărimea unghiului de rotație al analizorului, corespunzător primului minim marcat al intensității luminii transmise, rotația analizorului efectuîndu-se începînd de la poziția de extincție. Diagramele polare cu maxim în cadranele I și III indică un caracter dextrogir și cele cu maxime în cadranele II și IV indică un caracter levogir în convenția propusă de de Vries [1] ca observația să se facă în direcția luminii incidente de la probă spre dispozitivul de înregistrare.

În fig. 2 este reprezentată dependența puterii rotatorii de lungimea de undă, la temperaturile $t_1 = 24^\circ\text{C}$, $t_2 = 31^\circ\text{C}$, $t_3 = 35^\circ\text{C}$, $t_4 = 40^\circ\text{C}$.

La temperatura de 24°C mixtura este dextrogiră așa cum s-a constatat și din înregistrarea directă a figurii de difracție Bragg obținută prin iluminarea probei în fasciculul unui laser cu He-Ne, polarizat în plan vertical. (fig. 3 a). La temperaturile mai mari decît 29°C mixtura este levo-

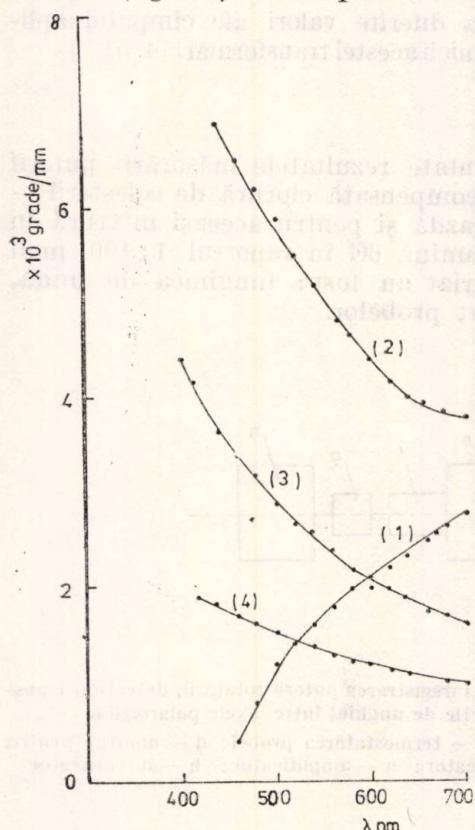
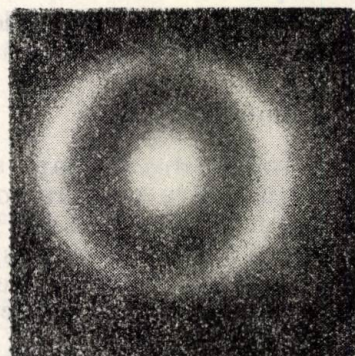
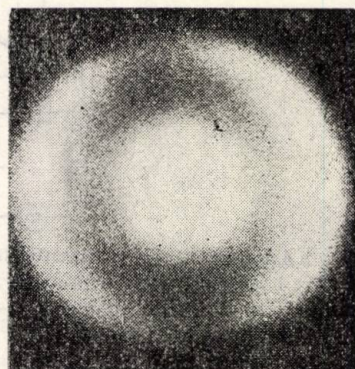


Fig. 2. Dependenta puterii rotatorii de lungimea de undă; mixtura ChCl + ChL 74 : 26 % molar. 1) $t_1 = 24^\circ\text{C}$; 2) $t_2 = 31^\circ\text{C}$; 3) $t_3 = 35^\circ\text{C}$; 4) $t_4 = 40^\circ\text{C}$. Grosimea probei : 25 m.



a)



b)

Fig. 3. Figuri de difracție înregistrate în fasciculul unui laser cu He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) la diferite temperaturi pentru mixtura ChCl + ChL 74 : 26 % molar 6G. a) $t = 24^\circ\text{C}$; b) $t = 35^\circ\text{C}$; c) $t = 25^\circ\text{C}$

giră, puterea rotatorie scade cu creșterea lungimii de undă și figurile de difracție înregistrate în fascicul laser continuă rotirea planului de polarizare în sens invers acelor ceasornicului (fig. 3 b).

În fig. 4 este reprezentată dependența puterii rotatorii de lungimea de undă pentru mixtura conținând rhodamină 6 G, la temperaturile $t_1 = 22^\circ\text{C}$, $t_2 = 26^\circ\text{C}$, $t_3 = 28^\circ\text{C}$, $t_4 = 34^\circ\text{C}$, $t_5 = 38^\circ\text{C}$ și $t = 40^\circ\text{C}$.

Se constată că la temperaturile t_1, t_2, t_3 mai mici decît temperatura de nematizare, puterea rotatorie își inversează sensul de variație în funcție de lungimea de undă; pentru lungimi de undă mici puterea rotatorie variază ca și cum mixtura ar fi levogiră, scăzând cu creșterea lungimii de undă apoi puterea rotatorie trece printr-un minim și crește cu mări-

mea lungimii de undă ca și cum mixtura ar fi dextrogiră, păstrind în acest caz caracterul mixturii gazdă la temperaturile respective. Figura de difracție înregistrată în fascicolul laserului cu He-Ne ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) la $t=26^\circ\text{C}$ confirmă caracterul dextrogir la această lungime de undă și la

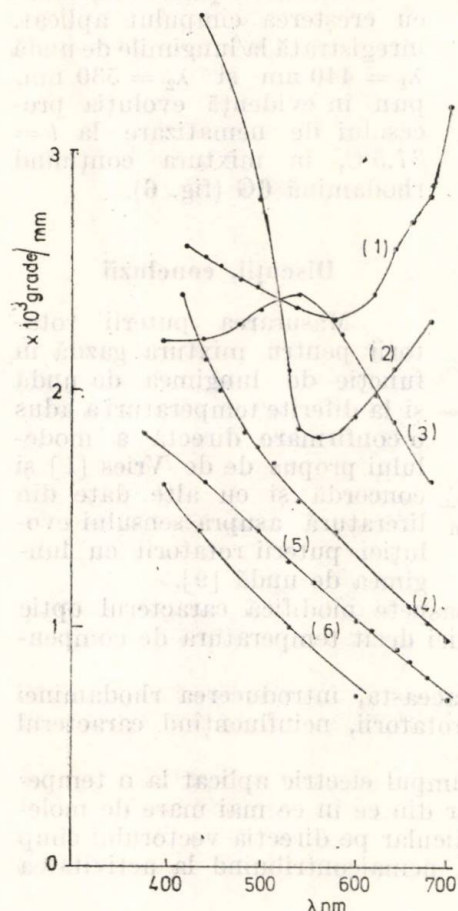


Fig. 4 Dependenta puterii rotatorii de lungimea de undă pentru mixtura ChCl + ChL 74 : 26% molar + Rh. 6G 1 : 100. 1) $t_1 = 22^\circ\text{C}$; 2) $t_2 = 26^\circ\text{C}$; 3) $t_3 = 28^\circ\text{C}$; 4) $t_4 = 34^\circ\text{C}$; 5) $t_5 = 38^\circ\text{C}$; 6) $t = 40^\circ\text{C}$.

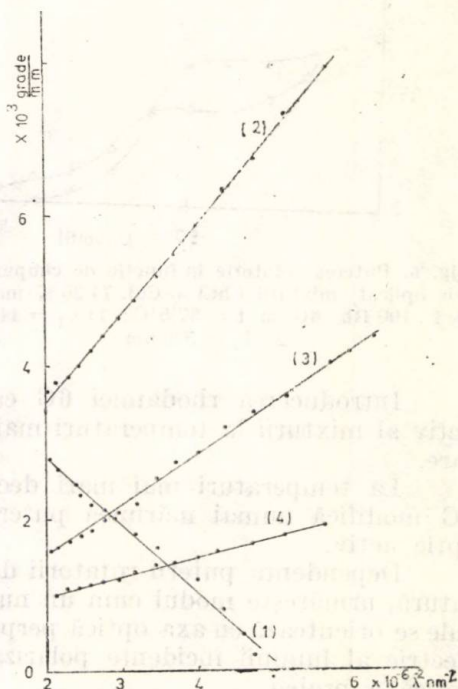


Fig. 5. Dependenta puterii rotatorii de $1/\lambda^2$ pentru mixtura gazdă

această temperatură în concordanță cu sensul de variație al puterii rotatorii (fig. 4—2). Pentru temperaturi mai mari decât temperatura de nematizare (29°C) variația puterii rotatorii cu lungimea de undă indică un caracter levogir (confirmat la $\lambda=632,8 \text{ nm}$ de figurile de difracție în fascicol laser).

În fig. 5, dependența liniară a puterii rotatorii de $1/\lambda^2$, în cazul mixturii gazdă, verifică formula (2) a lui de Vries [1], pentru toate temperaturile la care s-au efectuat măsurătorile. Deoarece formula (2) este valabilă în ipoteza că valoarea pasului este mai mică decât lungimea de undă λ_0 corespunzătoare maximului reflexiei selective, menționăm faptul că în

situația mixturilor studiate pasul a variat între 1,4 și 6 μm , deci λ_0 se situează în domeniul infraroșu al spectrului și măsurătorile puterii rotatorii s-au efectuat în domeniul vizibil între 300–700 nm.

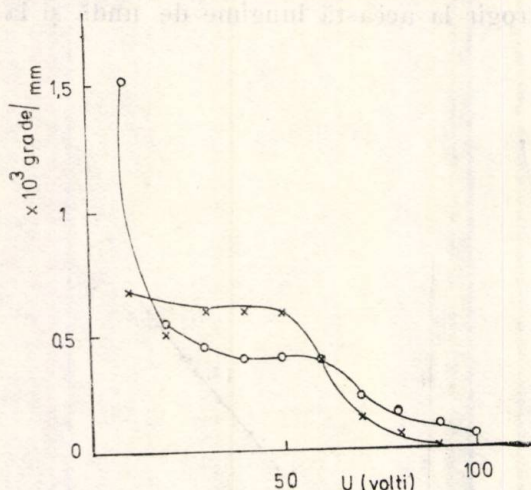


Fig. 6. Puterea rotatorie în funcție de cîmpul electric aplicat mixturii ChCl + ChL 74 26 % molar + 1 : 100 Rh. 6G la $t = 37,5^\circ\text{C}$; 1) $\lambda_1 = 440$ nm; 2) $\lambda_2 = 530$ nm.

Scăderea puterii rotatorii cu creșterea cîmpului aplicat, înregistrată la lungimile de undă $\lambda_1 = 440$ nm și $\lambda_2 = 530$ nm, pun în evidență evoluția procesului de nematizare la $t = 37,5^\circ\text{C}$, în mixtura conținînd rhodamină 6G (fig. 6).

Discuții, concluzii

Măsurarea puterii rotatorii pentru mixtura gazdă în funcție de lungimea de undă și la diferite temperaturi a adus o confirmare directă a modelului propus de de Vries [1] și concordă și cu alte date din literatură asupra sensului evoluției puterii rotatorii cu lungimea de undă [9].

Introducerea rhodamiei 6G ca oaspete modifică caracterul optic activ al mixturii la temperaturi mai mici decît temperatura de compensare.

La temperaturi mai mari decît aceasta, introducerea rhodamiei 6G modifică numai mărimea puterii rotatorii, neinfluențînd caracterul optic activ.

Dependența puterii rotatorii de cîmpul electric aplicat la o temperatură, urmărește modul cum un număr din ce în ce mai mare de molecule se orientează cu axa optică perpendicular pe direcția vectorului cîmp electric al luminii incidente polarizate, nemaicontribuind la activitatea optică a probei.

BIBLIOGRAFIE

1. H. de Vries. Acta Cryst (1951), 4, 219
2. J. Wysocki, G. Adama, W. Haas, Phys. Rev. Lett. 20 (19) 1024 (1968), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8, 471, (1969).
3. E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder. Journ. Am. Chem. Soc. 90, 3577 (1968).
4. H. Baessler, T. M. Lalor, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 51, 3213 (1969)
5. H. V. Rega, E. Sackmann, Ber Bunsen. Ges., 78, 915 (1974).
6. I. Cuculescu, Teză de doctorat, Universit. București, 1977.
7. I. Cuculescu, Bul., I.P.B.
8. R. Cano, P. Chatelian, C. R. Acad. Sc. Paris, 259, (1964).

Rotatory Power in the Mixture Cholesteril Chloride + Cholesteryl Laurate

Rotatory power versus wavelength in the visible range was determined for the compensated cholesteric mixture cholesteryl chloride + cholesteryl laurate 74 : 26 % molar and for the same mixture with guest rhodamine 6G 1 : 100 mols. Rotatory power versus $1/\lambda^2$ for the host mixture agreed with the theoretical model of de Vries (1).

C.z.: 537.226:539.22

CORELAREA PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE CU EFECTUL DE MEMORIE LA O MIXTURĂ BINARĂ COLESTERICĂ

MARIA HONCIUC, E. SOFRON, D. GÎRLAȘU *

Se investighează efectul de memorie prezentat de mixtura colesteril laurat-colesteril capilat (75 : 25 % procente în greutate) în intervalul de mezofază colesterică prezintă anizotropie dielectrică negativă și anizotropie electrică pozitivă ceea ce permite formarea unei sarcini spațiale întinse fapt ce determină efectul de memorie.

Introducere

Un efect de memorie în substanțe colesterice cu anizotropie dielectrică negativă ($\epsilon_{||} < \epsilon_{\perp}$) și anizotropie pozitivă a conductibilității electrice ($\sigma_{||} > \sigma_{\perp}$) au fost descrise de Heilmeyer și Goldmacher [1] și de I. Kruger [2]. Efectul se bazează pe posibilitatea existenței a două texturi diferite în straturile de cristal lichid cu anizotropie negativă a constantei dielectrice. Dacă starea inițială a cristalului lichid este o textură planară, în care caz stratul colesteric este transparent, când se aplică un câmp electric continuu sau alternativ cu o frecvență $\nu < \nu_a$, textura planară se transformă în textură conic focală, textură care împrăștie lumina. Prin aplicarea pe cristalul lichid a unei tensiuni alternative cu frecvență mai mare decât limita dielectrică ν_a se obține din nou starea inițială transparentă.

În lucrarea de față se descrie un alt tip de modificare a texturii cristalelor lichide colesterice, corelând observațiile cu măsurători asupra anizotropiei dielectrice ($\epsilon_a = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$) și a conductivității electrice ($\sigma_a = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}$). Studiile s-au efectuat pe mixtura binară laurat de colesteril 75 % — capilat de colesteril 25 %, procente în greutate.

Considerații generale

Influența unui câmp electric extern asupra ordonării cristalului lichid reprezintă un subiect de mare interes [3, 4, 5], datorită multiplelor proprietăți și aplicații în dispozitive optoelectronice. Mai exact, câmpul electric influențează orientarea moleculară datorită anizotropiei dielectrice [2, 6, 7]. Se știe că, moleculele cristalului lichid sînt caracterizate printr-un moment molecular de dipol orientat de preferință după o direcție paralelă cu axa lungă a moleculei. Un câmp electric exterior poate alinia moleculele cu direcția axei lungi perpendiculară pe direcția câmpului electric extern.

Manuscris predat redacției la data de 5 mai 1980

* Șef lucrări dr., Șef lucrări dr. Catedra Fizică, Student.

atunci cînd anizotropia dielectrică este negativă ($\epsilon_a < 0$) și paralel cu direcția cîmpului electric extern cînd anizotropia dielectrică este pozitivă ($\epsilon_a > 0$).

Helfrich [8] a arătat că proprietățile cristalelor lichide din punct de vedere fizic și aplicativ sînt în esență determinate nu numai de semnul și valoarea anizotropiei dielectrice (ϵ_a) ci și de semnul și valoarea anizotropiei conductibilității electrice (σ_a).

De aceea, cînd un cristal lichid este caracterizat printr-o anizotropie dielectrică negativă ($\epsilon_{||} < \epsilon_{\perp}$) și o anizotropie a conductivității electrice pozitivă ($\sigma_{||} > \sigma_{\perp}$), poate prezenta proprietatea de a înregistra efectul produs de un cîmp electric extern, efect pe care-l menține și după îndepărtarea cîmpului; comportarea este cunoscută sub denumirea de „efect de memorie”.

Efectul de memorie se poate explica astfel :

— Cînd $\epsilon_a < 0$ moleculele se vor așeza cu axa lungă după o direcție perpendiculară cîmpului electric aplicat ;

— Semnul pozitiv al anizotropiei conductibilității electrice determină apariția unui gradient în viteza de curgere a sarcinii fluctuante care va tinde să rotească moleculele într-o direcție paralelă cu direcția cîmpului electric aplicat. Aceste rotații ale moleculelor vor fi oprite forțelor elastice de revenire, fapt ce va determina o mărire a sarcinii spațiale. Tocmai această formare a sarcinii spațiale stă la baza apariției efectului de memorie [10].

Tehnica experimentală

Anizotropia conductibilității electrice (σ_a) și a permitivității dielectrice (ϵ_a) s-a măsurat folosind tehnica ordonării cristalului lichid de un cîmp magnetic exterior [10]. În acest sens s-a determinat cîmpul magnetic efectiv care induce alinierea cristalului lichid, după metoda lui Kligbiel [8] și Rondelez [9].

În cazul mixturii studiate anizotropia susceptibilității magnetice χ_a fiind pozitivă ($\chi_{||} > \chi_{\perp}$), valoarea cîmpului magnetic necesar alinierii moleculelor cu axa lungă paralelă cu direcția cîmpului magnetic este de 1,1 T, pentru mezofaza colesterică.

Studiul anizotropiei dielectrice s-a făcut prin măsurarea capacității funcție de temperatură, în condițiile orientării vectorului cîmp magnetic $\vec{H}$ paralel ($C_{||}$) și respectiv perpendicular ($C_{\perp}$) pe direcția vectorului cîmp electric $\vec{E}$. Capacitatea s-a măsurat cu ajutorul unei punți Marconi (precizie 1%) la un potențial pe probă mai mic de 1 V, pentru două frecvențe 1 KHz și 10 KHz.

Cunoscîndu-se suprafața S a celulei cu cristal lichid și grosimea d a acesteia, rezultă :

$$\epsilon_a = \frac{h}{S} (C_{||} - C_{\perp}) \quad (1)$$

Anizotropia conductibilității (σ_a) a fost estimată din măsurători ale curentului electric prin celulă în funcție de temperatură, în cele două

orientări ale lui $\vec{E}$ și $\vec{H}$. În acest caz, anizotropia conductibilității electrice este dată de raportul:

$$R_a = \frac{I_{||}}{I_{\perp}} = \frac{\sigma_{||}}{\sigma_{\perp}} \quad (2)$$

Pentru $R_a > 1$, $T_a > 0$ și pentru $R_a < 1$, $\sigma_b < 0$.

S-a folosit un sistem de termostatare făcut dintr-un material diamagnetic și de dimensiuni reduse, ceea ce a permis obținerea unui câmp magnetic intens.

Modificarea temperaturii s-a făcut cu o rată constantă de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Măsurătorile pentru cele două anizotropii s-au făcut în același montaj (fig. 1).

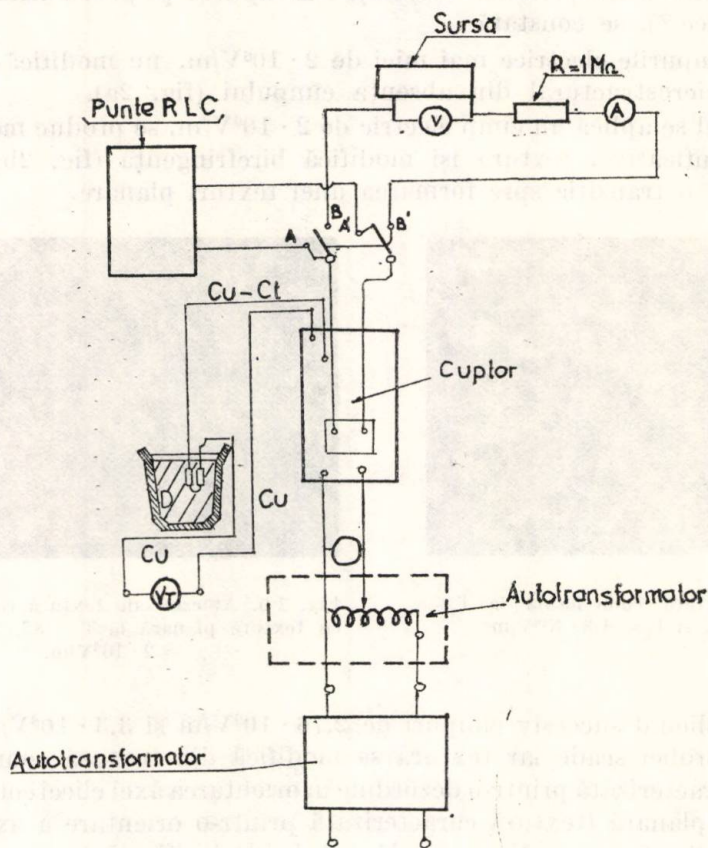


Fig. 1. Instalație de măsură a conductibilității și capacității electrice a unei probe cu cristal lichid.

Rezultate și discuții

Mixtura binară studiată prezintă mezofază în intervalul de temperatură $89,2^{\circ}\text{C}$ – 74°C , numai la răcire, este deci monotropă.

Acest fapt a rezultat atât din studiul dependențelor de tip Arrhenius $\ln I = f(1/T)$, pentru un câmp pe probă de $0,33 \cdot 10^6 \text{V/m}$, cât și din studii microstructurale în lumină integrală sau de împrăștiere a luminii laser ($\lambda = 6328 \text{\AA}$) la unghiuri mici [11, 12, 13].

Studiile respective au pus în evidență existența în intervalul de cristal lichid a două tipuri de mezofaze; mezofaza colesterică ($89,2^{\circ}\text{C}$ – $86,6^{\circ}\text{C}$) și mezofaza smectică ($86,6^{\circ}\text{C}$ – 74°C).

Pentru a urmări efectul unui câmp electric aplicat pe celulă la o anumită temperatură, s-a încălzit proba pînă în faza de lichid izotrop și s-a menținut la o temperatură de 100°C , un interval de timp de cel puțin 30 m, pentru a se asigura omogenizarea probei; s-a scăzut apoi temperatura cu o viteză de $0,5^{\circ}\text{C/min.}$, pînă la $87,1^{\circ}\text{C}$ (temperatură la care mixtura prezintă mezofază colesterică).

La această temperatură ($87,1^{\circ}\text{C}$), s-au aplicat pe probă diferite cîmpuri electrice *), se constată:

— Cîmpurile electrice mai mici de $2 \cdot 10^6 \text{V/m}$, nu modifică esențial aspectul microstructural din absența cîmpului (fig. 2a).

— Cînd se aplică un cîmp electric de $2 \cdot 10^6 \text{V/m}$, se produc modificări puțin semnificative, textura își modifică birefringența (fig. 2b). Acest fapt indică o tranziție spre formarea unei texturi planare.



a)

Fig. 2 a. Textură conic-focală la $T = 87,1^{\circ}\text{C}$ și $E = 1,3 \cdot 10^6 \text{V/m}$.



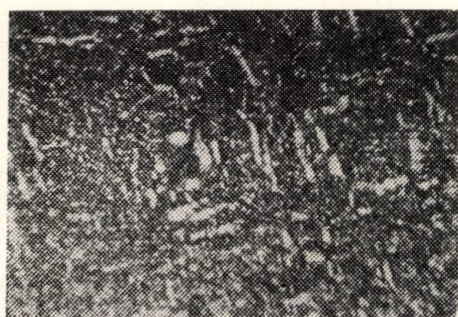
b)

Fig. 2 b. Amestec de textură conic focală cu textură planară la $T = 87,1^{\circ}\text{C}$ și $E = 2 \cdot 10^6 \text{V/m}$.

— Aplicînd succesiv cîmpuri de $2,76 \cdot 10^6 \text{V/m}$ și $3,3 \cdot 10^6 \text{V/m}$, birefringența probei scade iar textura se modifică din textură conic focală (textură caracterizată printr-o dezordine în orientarea axei elicei colesterice) în textură planară (textură caracterizată printr-o orientare a axei elicei colesterice după o direcție normală pe electrod) (fig. 2c).

* Cîmpul electric se aplică după o direcție perpendiculară pe electrod.

După înlăturarea cîmpului, textura se menține; se constată un efect pronunțat de remanență întrucît după un timp de 10 minute textura nu-și recapătă aspectul inițial, procesul de revenire fiind de ordinul orelor (fig. 2d).



c)

Fig. 2 c. Textură planară la $T = 87,1^{\circ}\text{C}$ și $E = 3 \cdot 10 \text{ V/m}$.



d)

Fig. 2 d. Textură planară la $T = 87,1^{\circ}\text{C}$, după un timp $\tau = 10 \text{ min.}$, de la înlăturarea cîmpului electric.

Considerăm că mixtura studiată prezintă în intervalul de mezofază colesterică „efectul de memorie”.

Această posibilitate de „memorie” a efectului cîmpului electric exterior se explică pe baza rezultatelor obținute din măsurători de anizotropie dielectrică și anizotropie a conductibilității electrice.

Din figura 3a, se vede că în intervalul de mezofază colesterică anizotropia conductibilității electrice este pozitivă ($R_a > 1$).

În figura 3b, este dată dependența $C_{||} = f(T)$ și $C_{\perp} = f(T)$, din care rezultă că anizotropia dielectrică este negativă ($\epsilon_a < 0$).

Efectul de memorie se poate explica astfel :

— La aplicarea unui cîmp electric după o direcție normală la electrod, moleculele care inițial sînt dezordonate (textură conic focală), tind să se ordoneze după o direcție perpendiculară pe direcția de aplicare a cîmpului elec-

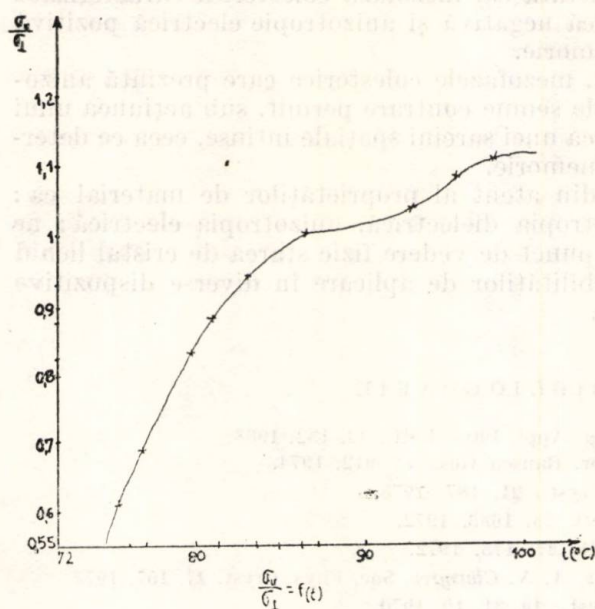


Fig. 3 a. Dependența $\frac{\sigma_{||}}{\sigma_{\perp}} = f(T)$, la o tensiune pe probă $U = 5 \text{ V}$.

tric, deci paralelă cu electrodul datorită anizotropiei dielectrice negative ($\varepsilon_a < 0$). Acest fapt determină o modificare a texturii din textură conică focală în textură planară. Purtătorii de sarcină care se află în cristalul lichid tind să se deplaseze în direcția cîmpului electric ($R > 1$), ceea ce determină o rotire a moleculelor în sens opus forțelor elastice, fapt ce duce la formarea unei sarcini spațiale. Sarcina spațială formată se neutralizează lent menținîndu-se și după îndepărtarea cîmpului electric. Se înregistrează astfel efectul cîmpului electric ceea ce îndreptățește terminologia de „efect de memorie”.

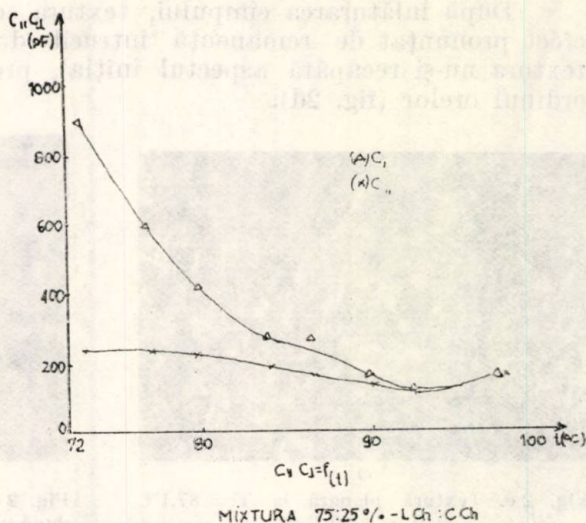


Fig. 3 b. Dependenta $C_1 f(T)$, tensiunea pe probă $U = 1$ V, $\nu = 10$ kHz; (Δ) — corespunde la $C_{11} = f(T)$ și (x) — corespunde la $C_{\perp} = f(T)$.

Concluzii

Din cele arătate se constată că, mezofaza colesterică caracterizată printr-o anizotropie dielectrică negativă și anizotropie electrică pozitivă prezintă proprietatea de memorie.

Se poate spune deci că, mezofazele colesterice care prezintă anizotropii electrice și dielectrice de semne contrare permit, sub acțiunea unui cîmp electric exterior, formarea unei sarcini spațiale întinse, ceea ce determină apariția efectului de memorie.

Se constată că un studiu atent al proprietăților de material ca: ordonarea moleculară, anizotropia dielectrică, anizotropia electrică; ne permite să caracterizăm din punct de vedere fizic starea de cristal lichid și să conchidem asupra posibilităților de aplicare în diverse dispozitive electrooptice [10, 11, 12, 13].

BIBLIOGRAFIE

1. G. H. Heilmeyer, J. E. Goldmacher, Appl. Phys. Lett., 13, 132, 1968.
2. K. H. Walter, H. H. Kruger, Ber. Bunsen Ges., 78, 912, 1974.
3. W. Helfrich, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 187, 1975.
4. D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett. 28, 1683, 1972.
5. J. L. Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173, 1972.
6. A. V. Kapustin, A. N. Tsifimov, A. N. Chusyrev, Soc. Phys. Cryst. 17, 157, 1972.
7. A. de Vries, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10, 31, 19, 1970.

8. R. T. Kligbiel, D. J. Genova, H. K. Ducher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 27, 1, 1973.
9. F. Rondelez, *Solid. State Commun.*, 11, 815, 1974.
10. M. Honciuc, Teză de doctorat, Univ. București, 1977.
11. M. Honciuc, C. Moșoc, O. Savin, *Studii și cercet. de fiz.*, 29, 31, 1979.
12. M. Honciuc, C. Moșoc, *Anal. Univ. Timiș.* 27, XVI, 2, 1978.
13. C. Moșoc, M. Honciuc, *Anal. Univ. Timiș.*, 27, XVI, 2, 1978.

Electrical Properties and Storage Effect Correlation in a Binary Cholesteric Mixture

The storage effect exhibited by the mixture cholesteryl laurate-cholesteryl caprilate (75:25 % by weight) in the cholesteric range.

In the cholesteric range the anisotropy of electric conductivity $\sigma_a = \sigma_{||} - \sigma_{\perp} < 0$ and the dielectric anisotropy $\epsilon_a = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} < 0$. As a result of this an important space charge is induced which determined storage effects.

8. M. J. Buehler, D. J. Goss, H. W. Turner, and C. R. Cantow, *J. Polym. Sci. A-1*, **15**, 1111 (1977).
9. A. W. Bedwin, *South African J. Chem.*, **23**, 215 (1977).
10. J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **197**, 1 (1947).
11. J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **197**, 1 (1947).
12. J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **197**, 1 (1947).
13. J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **197**, 1 (1947).
14. J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **197**, 1 (1947).

Electrical properties and storage effect in a thin layer of polymer

The storage effect is observed in the polymer electrolyte in the form of a storage effect in the electrolyte. In the electrolyte, the conductivity is a function of the storage effect and the electrolyte conductivity is a function of the storage effect. The storage effect is observed in the polymer electrolyte in the form of a storage effect in the electrolyte.

CHIMIE

C.z. : 541.1
66.062.5
66.857.7

**EFECTE DE SOLVATARE ÎN SISTEMUL $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
EVALUATE DIN DETERMINĂRI DE NUMERE DE TRANSPORT**

RODICA VÎLCU, AURORA GREF *

În lucrare se studiază interacțiunile intermoleculare care apar în sistemul $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pe baza unor determinări precise de număr de transport și conductibilitate. Datele experimentale arată că la concentrații până la 15–20 % alcool în amestecul de solvenți, au loc modificări ale razei hidrodinamice și a mobilității ionilor, ca urmare a modificării interacțiunilor ion-solvent și solvent-solvent. La concentrații mari de alcool se face simțit efectul interacțiilor ion-ion pe distanță scurtă, determinat de scăderea pronunțată a constantei dielectrice a solventului.

Introducere

Dacă la soluția unui electrolit dizolvat într-un solvent oarecare se adaugă al doilea solvent, vor apare modificări în structurile de solvatare, cu consecințe importante asupra tuturor interacțiunilor în sistem.

Structura învelișului de solvatare al ionilor în solventul mixt diferă de compoziția stoechiometrică a amestecului de solvenți. În general se așteaptă ca învelișul de solvatare să fie mai bogat în componenta care posedă entalpia de solvatare mai negativă. Pentru un electrolit binar pot exista două situații privind solvatarea preferențială a ionilor : solvatare homeoselectivă — ambii ioni se solvatează cu aceeași componentă a solventului și solvatare heteroselectivă — fiecare ion se solvatează preferențial cu o componentă a solventului.

Variația numărului de transport cu compoziția solventului ca și studiile spectrale [3, 4] și termochimice [5, 6] pot pune în evidență astfel de modificări ale structurilor de solvatare, ca și ale celorlalte interacțiuni din sistem.

În lucrarea de față s-a urmărit comportarea azotatului de argint în amestecuri etanol-apă, folosind determinări precise de numere de transport și de conductibilitate.

Manuscris predat redacției la data de 2 iulie 1980

* Prof. dr. doc. ing., Șef lucrări dr. Catedra Chimie fizică

Partea experimentală

Numerele de transport au fost determinate pe principiul metodei Hittorf.

Dispozitivul experimental (fig. 1) este alcătuit dintr-un tub de sticlă Pyrex lung de aproximativ 100 cm și cu diametrul de 1,5 cm astfel recurbat în spațiu încît să se realizeze o separare netă a compartimentelor (anodic, catodic și median), evitîndu-se pe cît posibil difuzia și convecția naturală. Compartimentele sînt separate prin robineti de construcție specială, avînd orificii de dimensiunea tubului, goi pe dinăuntru pentru a

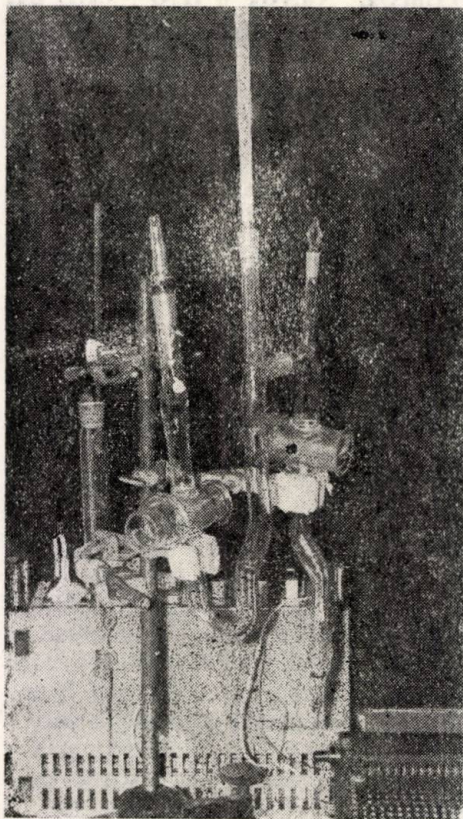


Fig. 1

asigura un cîmp electric uniform și o bună termostatare. Celula fiind perfect închisă, determinările se fac la volum constant și temperatură constantă ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$). Capacitatea compartimentului anodic este de $37,2\text{ cm}^3$, iar a compartimentului catodic de $45,5\text{ cm}^3$.

Compartimentul median este prevăzut cu două orificii, unul pentru umplere și celălalt pentru controlul temperaturii. Manipularea, dispozitivului se face cu ușurință datorită alcătuirii sale din două părți ce se reunesc printr-un șlif situat pe ramura orizontală a compartimentului median. Tot ansamblul este introdus într-o baie de termostatare în care se recirculă apa de la un termostat. Anodul este un fir spiralat de argint pur, iar catodul este o plăcuță de platină pe care s-a depus argint electro-litic din baie de cianură.

Trecerile prin sticlă pentru contactul în exterior sînt realizate prin fir de platină izolat în bandă de teflon. Pentru etanșarea șlifurilor s-a folosit unsoare de silicon. Determinarea cantității totale de electricitate s-a făcut cu un coulombmetru de titrare, dozarea argintului făcîndu-se după metoda Volhardt cu NH_4SCN 0,05N.

Circuitul de electroliză mai conține o sursă stabilizată de curent, un miliampermetru și o rezistență de $5\text{ M}\Omega$. Determinările au fost efectuate la curenți de 1—5 mA, durata de electroliză fiind în medie de 24 ore.

Numerele de transport au fost determinate pe baza variației de concentrație a argintului din fiecare compartiment al celulei. În toate cazurile nu au fost observate variații în concentrația soluției din compartimentul median.

Verificarea dispozitivului s-a făcut cu soluția apoasă de azotat de argint 9,1N la 25°C, obținându-se valori ale numerelor de transport concordante cu cele din literatură: 0,462 față de 0,466⁷.

Determinările au fost efectuate la concentrația de 0,05N, alegere limitată pe de o parte de scăderea solubilității cu creșterea conținutului de alcool din solvent și pe de altă parte, de scăderea curentului cu creșterea diluției.

Determinările de conductanță în funcție de concentrație au fost efectuate cu un conductometru CDM-2 la temperatura de 25°C, folosind o celulă cu constanta 0,802 cm⁻¹. S-a utilizat un vas închis, modificarea concentrației soluției făcându-se prin concentrare succesivă, pornind de la solventul pur, la care au fost adăugate cantități crescătoare de soluție 0,1N.

S-a folosit AgNO₃ (Merck) apă distilată și alcool etilic p.a. cu conținut determinat de apă.

Rezultate și discuții

S-a urmărit variația numărului de transport al ionilor Ag⁺ și NO₃⁻ în funcție de procentul în greutate de alcool etilic, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Variația numărului de transport al ionilor Ag⁺ și NO₃⁻ în amestecuri C₂H₅OH + H₂O la 25°C

% alcool etilic	$t_{\text{NO}_3^-}$	t_{Ag^+}
0	0,548	0,462
5	0,530	0,470
10	0,501	0,499
20	0,505	0,495
30	0,505	0,495
40	0,513	0,487
50	0,523	0,477
70	0,540	0,460

Se observă că numărul de transport al ionului Ag⁺ crește repede cu creșterea conținutului de alcool etilic din solvent, atinge valori maxime la 20–30% alcool etilic, după care scade lent.

Creșterea numărului de transport pe prima porțiune, corespunde unei creșteri în mobilitate, ceea ce s-ar putea explica, fie prin scăderea razei hidrodinamice, fie printr-un efect legat de mediu.

Pentru a discuta în acest sens este necesar să se considere unele proprietăți ale amestecurilor etanol-apă, cum sînt: densitatea ρ , vîscozi-

tatea absolută η , constanta dielectrică, D , [8] și volumele de exces V^E , prezentate în fig. 2 și fig. 3.

Se observă că toate proprietățile considerate se modifică pregnant la adăugarea unor cantități mici de alcool etilic în apă, ceea ce indică prezența unor interacțiuni puternice intermoleculare în acest domeniu de concentrații.

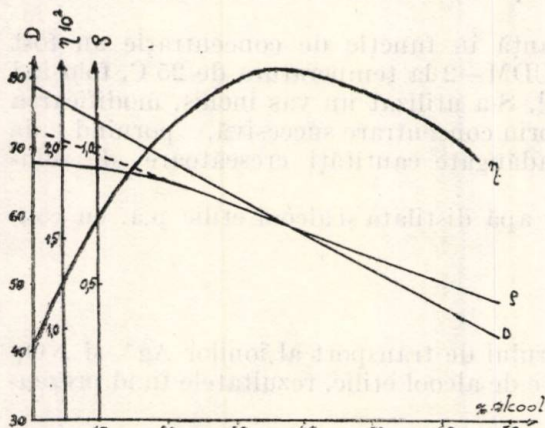
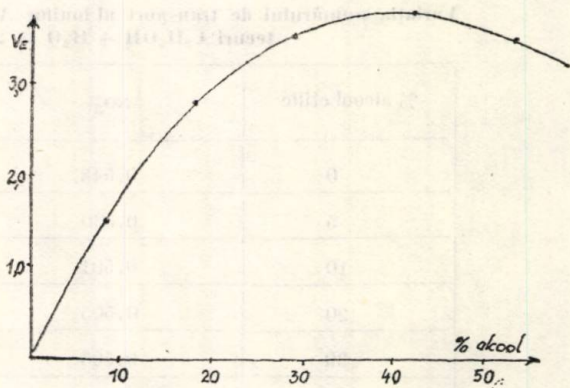


Fig. 2

Fig. 3



Pentru a urmări variația razei hidrodinamice a ionilor cu conținutul de alcool etilic din solvent au fost calculate produsele Walden.

$$\lambda_i^0 \gamma_{i0} = \frac{\text{const}}{r} \quad (1)$$

în care γ_{i0} este vîscozitatea solventului, $\lambda_i^0 = \Lambda^0 t_i$ este conductanța ionică limită, iar r_i este raza hidrodinamică a ionilor Ag^+ și NO_3^- . Produsele Walden astfel calculate în funcție de procentul de alcool etilic sînt redată în fig. 4.

Atît pentru anion cît și pentru cation se observă o creștere a produsului Walden la concentrații mici de alcool pentru ca apoi, peste 35–40%,

să se constate o scădere caracterizată printr-o pantă mult mai mică. Adăugînd alcool la soluția apoasă de AgNO_3 , raza hidrodinamică a ambilor ioni începe să scadă. Concomitent, constanta dielectrică a amestecului de solvenți scade treptat; cînd ajunge la o valoare de aproximativ 25%

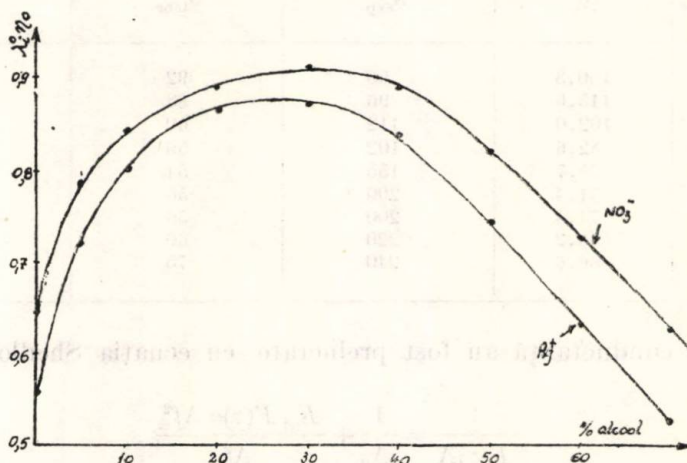


Fig. 4

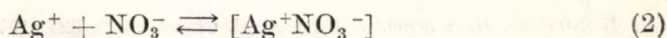
față de apa pură, apar condițiile favorabile pentru formarea perechilor de ioni, ceea ce determină scăderea conductanței ionice, respectiv a numărului de transport.

Scăderea razei hidrodinamice pe prima porțiune este în concordanță cu interacțiunile puternice între moleculele de apă și de alcool manifestate printr-o abatere accentuată a densității amestecului de la linearitate și prin valoarea mare a volumului de exces (fig. 2 și fig. 3).

Paralelismul dintre curbele de variație a produsului Walden cu conținutul de alcool pentru cele două specii ionice arată că pe tot domeniul studiat, raportul între razele celor doi ioni se menține constant, ceea ce este un indiciu în favoarea unei solvatare de natură homeoselectivă.

Efectele legate de proprietățile amestecului de solvenți ca și acelea legate de ionizarea electrolitului se reflectă analog în comportarea celor doi ioni. Cele constatate sînt în concordanță cu valorile entalpiilor libere standard de solvatare ale ionilor care diferă puțin de la apă la alcool [9]: $\Delta H_{\text{Ag}^+}^{\text{apă}} = -117 \text{ kcal/mol}$ și $\Delta H_{\text{Ag}^+}^{\text{alcool}} = -105,1 \text{ kcal/mol}$, precum și $\Delta H_{\text{NO}_3^-}^{\text{apă}} = -74 \text{ kcal/mol}$ și $\Delta H_{\text{NO}_3^-}^{\text{alcool}} = -75 \text{ kcal/mol}$.

Pe porțiunea a doua a curbelor (fig. 4) efectul interacțiunilor ion-ion pe distanță scurtă trebuie să se facă simțit în valoarea constantei de asociere pentru echilibrul:



În tabelul 2 sînt trecute datele de conductanță determinate de noi în aceleași sisteme.

Tabelul 2

Variația parametrilor de conductanță cu conținutul de alcool etilic în sistemul $\text{AgNO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ la 25°C

$W_{\text{alcool etilic}}$	Λ_0	S_{exp}	S_{teor}	K_A
0	130,3	90	92	13,2
5	115,6	96	83	14,5
10	102,0	112	60	17,1
20	82,6	102	56	24,2
30	75,7	155	54	44,0
40	71,4	200	56	122,0
40	71,4	200	56	122,0
50	68,2	220	60	179,0
70	66,6	240	75	284,8

Datele de conductanță au fost prelucrate cu ecuația Shedlovsky¹⁰

$$\frac{1}{F(z)\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{K_A F(z)c \Lambda f_{\pm}^2}{\Lambda_0^2} \quad (3)$$

unde funcția $F(z)$ este tabelată [11] după valorile parametrului z

$$z = \frac{S_{\text{teor}}}{\Lambda_0^{3/2}} (c\Lambda)^{1/2}, \text{ iar}$$

$$S_{\text{teor}} = \frac{0,8204 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 + \frac{82,501}{\gamma_1(DT)^{1/2}} \quad (4)$$

Valorile pentru Λ_0 au fost determinate ca ordonata la origine a dreptelor $\Lambda(\sqrt{c})$.

În tabelul 2 sînt trecute de asemenea valorile pantelor dreptelor ecuației limită $\Lambda = \Lambda_0 - S_{\text{exp}} c^{1/2}$, trasate experimental (S_{exp}) alături de valorile pantelor teoretice (S_{teor}) calculate cu ecuația (4), dedusă în ipoteza completei ionizări a electrolitului.

Comparația între S_{exp} și S_{teor} ca și valorile crescătoare ale constantelor de asociere determinate din panta dreptelor (3) arată că odată cu creșterea conținutului de alcool peste 15–20 % echilibrul (2) se deplasează către dreapta, ceea ce explică și scăderea numerelor de transport ale ionilor.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Strehlov, H. Schneider, Pure Appl. Chem. 25(2), 327 (1971).
2. J. Hinston, E. S. Amis, Chem. Revs. 71(4), 627 (1971).
3. D. S. Gill, H. G. Hertz, R. Tutsch, J. Chem. Soc. (Farad. Trans.) 72, 1559 (1976).
4. L. Rodehüser, H. Schneider, Z. Phys. Chem (N.F) 100S, 119 (1976).
5. R. C. Paul, D. S. Gill, Suraj Prakash Narula, J. Indian of Chem. 8, 936 (1970).

6. R. C. Paul, Jai Parkash Singla D. S. Gill, Trans. Farad. Soc. 1, 1894 (1972).
7. S. Glasstone, „An Introduction to Electrochemistry” London (1942) pag. 112.
8. J. L. Hawes R. D. Kay — J. Phys. Chem. 69 (7), 2420 (1965).
9. N. A. Izmailov, „Electrochimia Rastvanov” Harkov (1959) pag. 273.
10. A. Accascina, R. M. Fuoss, „Electrolytic Conductance” Int. Publ. New-York (1959) pag. 120
11. G. Kortüm, „Treatise on Electrochemistry” Elsv. Publ. Amsterdam-London-New-York (1965) pag. 621.

**Solvation Effects in the $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
System from Experimental Transport Numbers**

In this work intermolecular interactions were studied for the $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system, using accurate determinations of transference numbers and conductivity. Experimental data show that for about 15—20% alcohol concentration in solvent mixture, some changes of hydrodynamic radius and mobility of ions will appear, as a result of ion-solvent and solvent-solvent interactions. With increasing of alcohol concentration, short range ion-ion interactions will appear, which were attributed to the decrease of dielectric constant of the solvent.

1. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 117-121.
2. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 122-123.
3. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 124-125.
4. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 126-127.
5. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 128-129.
6. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 130-131.
7. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 132-133.
8. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 134-135.
9. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 136-137.
10. J. H. D. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1934**, *A*, **139**, 138-139.

solubility effects in the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ system from experimental transport numbers

In this work intermolecular interactions were studied for the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ system. The experimental data show that for about 1-2% H_2O_2 and concentration in solvent mixture, some changes of hydrodynamic radius and viscosity of ions will appear as a result of intermolecular and solvent-solute interactions. With increasing of alcohol concentration, their radii and viscosity of ions will appear, which were attributed to the degree of dehydration of the solvent.

C.Z.: 661.893:661.183.123.2
547.259+547.554

COMBINAȚII COMPLEXE CATIONICE ALE IRIDIULUI (I) ȘI IRIDIULUI (III) CU TRIBENZILARSINA

D. NEGOIU, ILEANA ȘERBAN *

Au fost preparate o serie de combinații complexe cationice pentacoordinate ale iridiului (I) de tipul: $[\text{Ir}(\text{CO})_x\text{L}_{5-x}]\text{Y}$ ($x = 2, 3$; $\text{L} = \text{tribenzilarsina}$; $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BPh_4^-) prin înlocuirea clorului cu oxid de carbon din combinația complexă plan-patrată trans- $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$. Cationul complex $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]^+$ s-a obținut plecând de la mer- $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$ cu oxid de carbon. Toți cationii s-au izolat din soluție sub formă de perclorat și tetrafenilborat.

Compușii obținuți au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, determinări de conductibilități electrice molare și spectre IR. S-au făcut considerații asupra stabilității lor prin reacțiile chimice pe care le dau.

Introducere

Pe lângă combinațiile complexe neutre ale iridiului (I) și iridiului (III) cu fosfine și arsine, mult studiate în literatură (1, 2, 3, 4) sînt descrise și cîteva specii cationice de forma: $[\text{IrXL}_2]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{CO}$, O_2 , HCl ; $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{PPh}_2$) (5), $[\text{Ir}(\text{CO})_x\text{L}_{5-x}]\text{Y}$ ($\text{L} = \text{aril- sau aril-alchilfosfine}$, trifenilarsină; $\text{Y} = \text{BPh}_4^-$, ClO_4^-) (6) obținute prin înlocuirea atomului de clor din compușii plan-patrați ai iridiului (I) de tipul trans- $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ cu un ligand neutru L (fosfină sau oxid de carbon). Malatesta (7) găsește că $[\text{IrH}_3\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{fosfină}$) elimină ușor hidrogen prin tratare cu acid percloric și obține $[\text{IrH}_2\text{L}_3]\text{ClO}_4$. Cationul pentacoordinat care rezultă $[\text{IrH}_2\text{L}_3]^+$ adăunează ușor altă moleculă de ligand pentru a da $[\text{IrH}_2\text{L}_4]^+$.

Plecînd de la mer- $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$ Clark și colab (8) au reușit să separe din soluție sub formă de perclorat și tetrafenilborat cationul $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]^+$ ($\text{L} = \text{alchilfosfină}$).

Studiile cinetice efectuate pe derivații cationici ai iridiului (9) aduc o serie de contribuții importante în ce privește stabilitatea și stereochemia lor.

Rezultate și discuții

În această lucrare se descriu metodele de preparare, comportarea chimică precum și spectrele IR ale unor combinații complexe cationice

ale iridiului (I) cu tribenzilarsina (L) de tipul $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{Y}$ și $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BPh_4^-) și ale iridiului (III) de tipul $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BPh_4^-).

Cationul tricarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]^+$

O suspensie metanolică de trans-clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I), trans- $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$, reacționează rapid cu oxidul de carbon și dă o soluție incoloră care conține cationul complex tricarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]^+$, izolabil din soluție sub formă de perclorat sau tetrafenilborat.

Măsurătorile de conductibilitate electrică molară efectuate în nitrometan la concentrații de 10^{-4}M conduc la valori care corespund electroliților 1 : 1. Rezultatele analizei chimice elementare și valorile conductibilității electrice pentru combinațiile complexe sintetizate sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Analiza chimică elementară și valorile conductibilității electrice molare pentru compuși cationici ai iridiului

Compusul	% carbon		% hidrogen		Conducti- bilități electrice molare (mol ⁻¹ cm ² Ω ⁻¹)
	teoret. găsit		teoret. găsit		
[Ir(CO) ₃ L ₂]ClO ₄	50,39	50,1	3,91	3,76	89
[Ir(CO) ₃ L ₂]BPh ₄	64,31	64,42	4,8	4,64	82
[Ir(CO) ₂ L ₃]ClO ₄	56,04	55,80	4,52	4,69	78
[Ir(CO) ₂ L ₃]BPh ₄	66,29	65,98	5,15	5,43	81
forma albă					
[Ir(CO) ₂ L ₃]BPh ₄	66,29	66,48	5,15	5,39	82
forma galbenă					
[IrCl ₂ (CO)L ₃]ClO ₄	53,53	52,99	4,39	4,02	80
[IrCl ₂ (CO)L ₃]BPh ₄	63,84	62,94	5,01	4,95	74
[IrH ₂ (CO) ₂ L ₂]ClO ₄	55,81	55,70	4,65	4,31	29

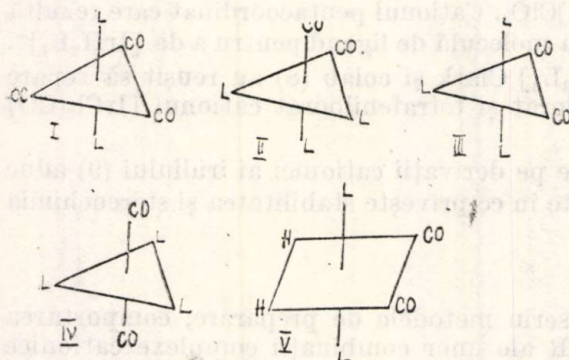


Fig. 1. Configurațiile geometrice posibile pentru combinațiile complexe cationice ale iridiului

Prin studiile efectuate de Malatesta (7), complexului cationic care conține trifenilfosfina de acest tip, i s-a atribuit structura de bipiramidă trigonală cu liganzii fosfină ocupînd pozițiile axiale (configurația I, fig. 1). Admițînd această structură, ar însemna ca compusul $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{Y}$ să prezinte o singură bandă corespunzătoare frecvenței vibrației de valență ν_{CO} .

Compusul $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{Y}$ separat de noi cu tribenzilarsina prezintă în stare solidă două benzi atribuite frecvenței vibrației de valență ν_{CO} și trei benzi în soluție cloroformică. Rezultatele obținute sînt concordante cu cele ale lui Church și colab. (10) pentru compuși analogi cu dimetilfenilfosfină. Aceste benzi pot fi atribuite modului de vibrație A_1 (2030cm^{-1} , slabă) și despicării modului E (1998cm^{-1} și 1981cm^{-1} puternice) (tabelul 2).

Deci numai modul E ar fi activ în IR dacă cationul ar avea o simetrie D_{3h} . Prezența unei benzi în plus s-ar datora unei distorsii de la simetria D_{3h} sau prezenței mai multor specii în soluție.

Tabelul 2

Benzile de absorbție în IR

Compusul	Frecv. benzilor de absorbție ν_{CO} (cm^{-1})			Alte benzi
$[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{ClO}_4$	2030 (s)	1998 (i)	1981 (i)	1800, 1050, 620
$[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{BPh}_4$	2028 (s)	1996 (i)	1980 (m)	2000, 1100, 630
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_3]\text{ClO}_4$	1991 (m)	1998 (m)		1700, 1050, 625
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_3]\text{BPh}_4$	1990 (m)	2000 (m)		1850, 1105, 628
forma albă				
$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_3]\text{BPh}_4$	1986 (i)	1995 (m)		1856, 1100
forma galbenă				
$[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]\text{ClO}_4$	2070 (i)			323*, 630
$[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]\text{BPh}_4$	2065 (i)			323*, 628
$[\text{IrH}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{ClO}_4$	2068 (i)	2030 (m)		2146**, 2110**

s=slab; m=mediu; i=intens; * $\nu_{\text{M-Cl}}$; ** $\nu_{\text{M-H}}$

Scăderea simetriei poate fi explicată prin interacția cationului cu anionul sau deplasării liganzilor (L) de la poziție axială. Același spectru IR s-a observat și pentru compusul analog al fierului cu trifenilfosfina $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ (11).

Combinatiile complexe obținute, de acest tip, sînt incolore, solubile în solvenți polari din care pot fi extrași cu un solvent nepolar. Sînt stabili la aer atît în stare solidă cît și în soluție și nu absorb oxigen ca în cazul complexului $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$. Stabilitatea lor depinde totuși de natura ligandului. Astfel o soluție incoloră în alcool a acestui cation prin refluxare sub azot trece în galben-oranj și apoi în roșu și redevine incoloră prin barbotarea oxidului de carbon. Adăugînd dietileter la soluția roșie obținută în aceleași condiții plecînd de la perclorat de tricarbonilbis (trihexilfosfin) iridiu (I) — $\{\text{Ir}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\}\text{ClO}_4$, Church și colab. (10) au reușit să separe compusul tetraedric trans- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{ClO}_4$. Încercările noastre de a izola din soluție un compus analog nu au dus la rezultate pozitive.

Combinatia complexă de tipul $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{Y}$ reacționează rapid și reversibil la temperatura camerei și presiunea atmosferică în acetonă cu hidrogenul. Se formează compusul hexacoordinat $[\text{IrH}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]^+$. Această dihidruură prezintă patru benzi în regiunea 2000cm^{-1} (tabelul 2), două dintre ele atribuite frecvenței vibrației de valență ν_{CO} (2068cm^{-1} , 2030cm^{-1}) și alte două frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-H}}$ (2146cm^{-1} și 2110cm^{-1}) (Figura 2)

Studiile spectrale întreprinse de Church și colab (10) pe compuși analogi deuterati $[\text{IrD}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]\text{Y}$ au stabilit că grupările „CO” sînt

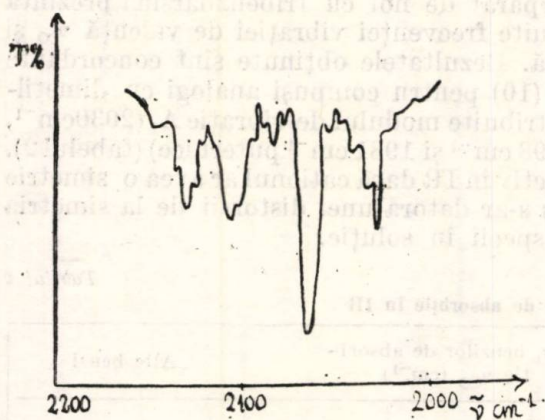


Fig. 2. Frecvențele vibrației de valență ν_{CO} și ν_{M-H} pentru $[IrH_2(CO)_2L_2]ClO_4$.

în poziție *cis* una față de alta și *trans* la hidrogen în concordanță cu configurația V (Figura 1). Adiția hidrogenului la acești compuși cationici este neobișnuită. De obicei aceste adiții oxidative la compuși penta-coordinați au loc numai la specii polare sau electrophile sau printr-un proces (SN_1) de disociere anterioară a unui ligand (în cazul nostru CO) care ar necesita energie exterioară. Reactivitatea mai mare a combinațiilor complexe cationice ale iridiului pentru hidrogen este asociată cu

pierderea mult mai ușoară a oxidului de carbon ceea ce duce la scăderea energiei de activare.

Reacția $[Ir(CO)_3L_2]Y$ cu acid clorhidric sau în metanol duce la formarea compusului hexacoordinat $[IrHCl_2(CO)L_2]$, modificarea albă compus obținut de noi pe altă cale (12).

Cationul dicarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (I) — $[Ir(CO)_2L_3]^+$ —

Cationi de acest tip s-au obținut prin barbotarea oxidului de carbon printr-un amestec de clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) și tribenzilarsin în metanol. Izolarea din soluție s-a făcut sub formă de perchlorat sau tetrafenilborat. Tetrafenilboratul acestui cation s-a separat din soluție ca două modificări de culori diferite: una albă, alta galbenă. Spectrul IR al celor două forme în regiunea frecvenței vibrației de valență ν_{CO} în stare solidă prezintă diferențe, în timp ce în soluție cloroformică este identic (tabelul 2). Diferențele în stare solidă s-ar datora unor efecte de împachetare, însă în soluție cei doi izomeri geometrici posibili dau aceeași specie. (Figura 3).

Prezența a două benzi atribuite frecvenței vibrației de valență ν_{CO} în stare solidă (pentru forma albă la 1990 cm^{-1} și 2000 cm^{-1} iar pentru forma galbenă la 1986 cm^{-1} și 1995 cm^{-1}) sugerează fie configurația II fie III (Figura 1). Pe baza spectrelor de rezonanță magnetică protonică Deeming și Shaw (6) au atribuit compusului analog cu dimetilfosfina configurația

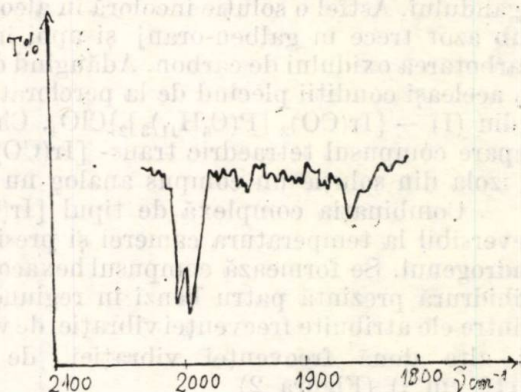


Fig. 3. Frecvențele vibrației de valență ν_{CO} pentru $[Ir(CO)_2L_3]BPh_4$.

IV (figura 1) în care cele două molecule de fosfină ocupă poziții echivalente. Valorile conductibilității electrice molare (tab. 1) efectuate în nitrometan corespund unor electroliți 1 : 1.

Încercările de a elimina din sfera de coordinare a compusului fie oxidul de carbon fie o moleculă de ligand cu diferiți reactanți (hidrogen, tribenzilarsină) nu au dus la rezultate pozitive.

Cationul dicloromonocarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]^+$. Percloratul și tetrafenilboratul acestui cation s-au separat din soluție prin înlocuirea unui atom de clor din mer- $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$ cu oxid de carbon. Încercările de a îndepărta încă un atom de clor pentru a obține un cation de forma $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{L}_3]^{+2}$ nu au dat rezultate. Acest lucru se explică prin aceea că primul atom de clor se află în poziție trans față de tribenzilarsină care are acțiune de labilizare mare în trans în timp ce atomul de clor în $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]^+$ se află în trans față de un alt atom de clor cu un efect mutual mic de labilizare. Această configurație este sprijinită și de faptul că spectrul IR îndepărtat arată o bandă în regiunea $323-325\text{ cm}^{-1}$ caracteristică frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{M-Cl}}$ când doi atomi de clor sînt trans unul la altul. În regiunea 2000 cm^{-1} spectru IR în stare solidă prezintă o bandă la 2070 cm^{-1} pentru perclorat și la 2065 cm^{-1} pentru tetrafenilborat atribuite frecvenței vibrației de valență ν_{CO} și de asemenea picurile puternice la 1050 cm^{-1} și altele slabe în regiunea $480-630\text{ cm}^{-1}$ caracteristice anionilor (13).

Refluxarea sub azot a unei soluții etanolice de perclorat timp de câteva ore duce la separarea din mediu de reacție prin extracție cu hexan a $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})\text{L}_2]$. În figura 4 sînt redată benzile caracteristice în IR pentru cationul $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]^+$.

Partea experimentală

Măsurătorile de conductibilitate electrică molară s-au făcut pe un conductometru II DK 102/1 cu constanta celulei 0,92. Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru Specord 75 în regiunea $450-3000\text{ cm}^{-1}$ și la un spectrofotometru Perkin-Elmer 621 în regiunea IR îndepărtat. Pentru sinteza combinațiilor complexe cationice s-au folosit clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (12) și mer-triclorotris(tribenzilarsin) iridiu (III) (14). Solvenții folosiți au fost purificați prin metodele din literatură.

Percloratul tricarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]$

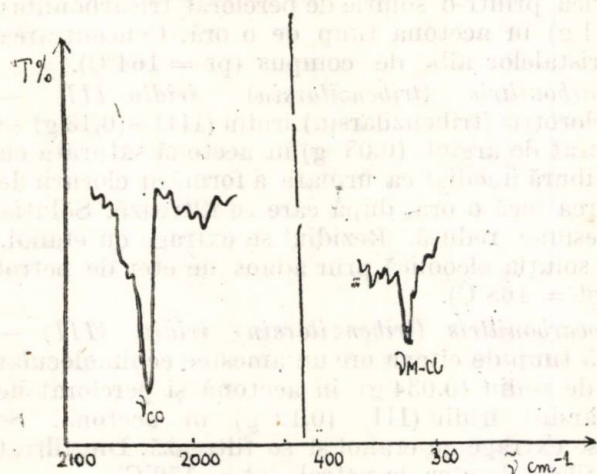


Fig. 4. Benzile caracteristice în IR pentru cationul $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]^+$.

ClO_4 — Se barbotează oxid de carbon printr-o suspensie de clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (0,2 g) în metanol (25 ml) pînă ce soluția devine incoloră (aproximativ 15–20 minute). Se adaugă perclorat de sodiu (0,9 g) în 4–5 ml apă. Se separă imediat un precipitat alb microcristalin care se spală cu metanol și eter (p. t = 214°C).

Tetrafenilborat tricarbonilbis(tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ BPh_4 — Se barbotează oxid de carbon printr-o soluție de clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (0,15 g) și tetrafenilborat de sodiu (0,07 g) în acetonă (25 ml) pînă ce soluția devine clară. Se refluxează o jumătate de oră timp în care se separă toată clorura de sodiu. Se filtrează. Soluția se evaporă la sec. Prin adaos de dimetileter apar ace albe de compus (p. t = 209°C).

Percloratul dicarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_3]$ ClO_4 — La soluția incoloră obținută prin barbotarea oxidului de carbon printr-o suspensie de clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (0,2 g) în metanol se adaugă tribenzilarsină (0,06 g) în metanol (15 ml). Se continuă barbotarea oxidului de carbon încă 10–15 minute. Adaosul unei soluții apoase de perclorat de sodiu (1 g) la amestec, duce la separarea unui precipitat alb care spală cu metanol și eter dă compusul respectiv (p. t = 190°C).

Tetrafenilborat dicarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (I) — $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_3]$ BPh_4 — Clorocarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (0,2 g) în metanol se adaugă la o soluție metanolică care conține tribenzilarsină (0,06 g) și tetrafenilborat de sodiu (0,07 g) prin care s-a barbotat oxid de carbon. Culoarea galben închis dispare în câteva minute. Se filtrează clorura de sodiu formată. Soluția se concentrează la vid. Rezidiul cleios se reia cu eter și precipitatul alb rămas se spală cu apă pentru a îndepărta urmele de clorură de sodiu și apoi cu acetonă. (pt = 184°C). Evaporarea eterului dă cristale galbene ale aceluiași compus (pt = 180°C).

Percloratul dihidrurădicarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III) — $[\text{IrH}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{ClO}_4$ — Se trece un curent de hidrogen la temperatura camerei și presiunea atmosferică printr-o soluție de perclorat tricarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (I) (0,1 g) în acetonă timp de o oră. Concentrarea soluției duce la separarea cristalelor albe de compus (pt = 164°C).

Percloratul diclorocarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (III) — $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]\text{ClO}_4$ — Mer-triclorotris (tribenzilarsin) iridiu (III) — (0,13 g) se adaugă la o soluție de perclorat de argint (0,03 g) în acetonă saturată cu oxid de carbon. Soluția se tulbură imediat ca urmare a formării clorurii de argint. Se continuă barbotarea încă o oră, după care se filtrează. Soluția se evaporă pînă la sec la presiune redusă. Rezidiul se extrage cu etanol, se filtrează din nou, iar din soluția alcoolică prin adaos de eter de petrol se separă compusul alb. (pt = 168°C).

Tetrafenilborat diclorocarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (III) — $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3]\text{BPh}_4$ — Se agită timp de câteva ore un amestec echimolecular format din tetrafenilborat de sodiu (0,034 g) în acetonă și perclorat de diclorocarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (III) (0,12 g) în acetonă. Se filtrează. Filtratul acetonic se extrage cu etanol și se filtrează. Din filtrat cristalizează produsul prin adaos de eter de petrol. (pt = 170°C).

Conversia percloratului diclorocarboniltris (tribenzilarsin) iridiu (III) (A) la dichlorohidrurădicarbonilbis (tribenzilarsin) iridiu (III) (B). O soluție

de compus (A) (0,1 g) în etanol se refluxează sub azot timp de 4 ore. Se îndepărtează etanolul sub presiune redusă și produsul se izolează prin extracție cu hexan.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Vaska, J. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc. 2784 (1961).
2. A. J. Deeming, J. Chem. Soc. 1887 (1968).
3. J. Chatt, N. P. Johnson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1625 (1964).
4. J. Chatt, A. E. Field, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 3371 (1964).
5. L. Vaska, A. Catone, J. Amer. Chem. Soc. (88) 5324 (1966).
6. A. J. Deeming, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) 2075 (1970).
7. L. Malatesta, C. Caglio, M. Angoletta, J. Chem. Soc. 6974 (1965).
8. H. C. Clark, R. K. Mittal, Canad. J. Chem. 119 (1970).
9. M. J. Mays, R. N. F. Simpson, F. P. Stefanini, J. Chem. Soc. 3000 (1970).
10. N. J. Church, M. J. Mays, R. N. F. Simpson, F. P. Stefanini, J. Chem. Soc. 2909 (1970).
11. D. M. Adams, Metal ligand and related vibrations pg. 105 (1967).
12. D. Negoiu, I. Șerban, Bul. I.P.B. (sub tipar).
13. H. C. Clark, R. J. O'Brien, Inorg. Chem. (2) 740 (1963).
14. D. Negoiu, I. Șerban, Bul. I.P.B. (sub tipar.)

Des complexes cationiques de l'iridium (I(et (III) avec la tribenzylarsine

On a préparé une série des complexes pentacoordinés de l'iridium (I) du type : $[\text{Ir}(\text{CO})_x\text{L}_{5-x}]\text{Y}$ ($x = 2, 3$; $\text{L} = \text{tribenzylarsine}$; $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BPh_4^-) par la substitution du chlore avec l'oxyde de carbone dans le complexe trans- $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$. En partant du composé mer- $[\text{IrCl}_3\text{L}_3]$ on obtient $[\text{IrCl}_2(\text{CO})\text{L}_3\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BPh_4^-). On a caractérisé les nouveaux complexes par l'analyse chimique, la conductivité électrique molaire et les spectres IR.

the complex (1) (1.5) in ethanol was refluxed and acid (1) was
 obtained. Ethanol was removed and the residue was dried in
 vacuum at 60°C.

BIBLIOGRAPHY

1. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
2. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
3. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
4. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
5. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
6. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
7. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
8. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
9. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
10. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
11. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
12. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
13. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
14. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).
15. J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc. 83, 1191 (1961).

1. The complexes of transition metal ions (1) and (2) are in equilibrium
 with the complexes of transition metal ions (3) and (4) in ethanol.
 The complexes of transition metal ions (1) and (2) are in equilibrium
 with the complexes of transition metal ions (3) and (4) in ethanol.
 The complexes of transition metal ions (1) and (2) are in equilibrium
 with the complexes of transition metal ions (3) and (4) in ethanol.
 The complexes of transition metal ions (1) and (2) are in equilibrium
 with the complexes of transition metal ions (3) and (4) in ethanol.

COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE MOLIBDENULUI (VI) COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CONȚINÎND MOLIBDEN ȘI BISMUT. II

OLIMPIA ZDRAFCU, MARIA BREZEANU*

S-au sintetizat o serie de combinații complexe polinucleare ale molibdenului (VI) care conțin bismut, cu următoarele formule generale $(\text{NH}_4)\text{MoO}_3(\text{OH})$ $n(\text{BiONO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $n = 2, 4, 6$; $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot n\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot n(\text{BiONO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $n = 1, 2, 4, 6$.

Aceste combinații au fost caracterizate prin analiza chimică elementară și spectre de vibrație.

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații care se formează în sistemul $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{BiCl}_3 : \text{Baza}$ (baza = NaOH , NH_3 , py).

Pentru a stabili în ce măsură poate fi generalizată proprietatea molibdenului de a forma astfel de combinații, ne-am propus în continuare un studiu asupra sistemelor $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{Bază}$; (bază = NH_3 , py).

Ca primă etapă în acest studiu s-a urmărit caracterizarea combinațiilor complexe care se formează folosind ca bază amoniacul.

În aceste condiții au fost obținute o serie de combinații complexe care pot fi reprezentate prin următoarele formule generale: $(\text{NH}_4)\text{MoO}_3(\text{OH})$ $n(\text{BiONO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $n = 2, 4, 6$; $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 n(\text{BiONO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $n = 1, 2, 4, 6$.

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară și spectre de vibrație.

Rezultate și discuții

Deoarece în majoritatea metodelor de preparare pe cale umedă a sistemelor oxidice $\text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ se pleacă de la o soluție acidă de molibdat sau paramolibdat, respectiv azotat de bismut, ne-am propus un studiu asupra sistemului $\text{MoO}_4^{2-} : \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{NH}_3$ în sensul stabilirii naturii speciilor care se pot forma și al caracterizării lor din punct de vedere chimic și în măsura în care este posibil și structural. Sinteza acestor combinații a fost efectuată în condiții diferite în ceea ce privește raportul componentelor și pH-ul mediului de reacție.

Contribuția primului parametru, raportul componentelor, s-a urmărit prin menținerea constantă a cantității de molibdat de sodiu, variind progresiv cantitatea de azotat de bismut, astfel încît raportul Mo : Bi a variat în limitele 1 : 1, 1 : 2 ... 1 : 6 și exces.

Rezultatele obținute au condus la următoarele concluzii :

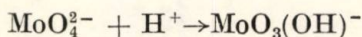
— raportul maxim Mo : Bi care se poate realiza în aceste combinații este 1 : 6, chiar dacă se lucrează în prezența unui exces mare de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

— pentru rapoartele Mo : Bi de 1 : 3, respectiv 1 : 5 nu s-au obținut combinații cu compoziție bine definită.

Pentru a stabili influența pH-ului mediului de reacție s-a lucrat la două valori și anume, 2 respectiv 7. La aceste valori ale pH-ului, bismutul există sub formă de BiONO_3 ; pH-ul mediului de reacție influențează și natura speciei în care apare Mo(VI).

Astfel, la pH = 2 s-au obținut combinații care conțin oxospecia $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$, iar la pH = 7, anionul MoO_4^{2-} (s-a evitat un pH < 2 pentru a elimina posibilitatea formării unor specii polimerizate).

Comportarea Mo(VI) în aceste condiții de pH este confirmată de datele din literatură [2] care arată că oxospecia $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$ poate să apară la acidularea menajată a unei soluții apoase de molibdat alcalin sau de amoniu conform reacției :



Este posibilă și coordinarea unor molecule de apă, ceea ce conduce la specia $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$.

La pH $\geq 6,5$ sînt stabili molibdații simpli care conțin anioni MoO_4^{2-} . După cum se va arăta în cele ce urmează, datele spectrale IR confirmă prezența acestei specii în combinațiile sintetizate.

De asemenea, s-a constatat că temperatura are un rol deosebit de important în ceea ce privește compoziția combinațiilor izolate în raport cu cea a amestecului de reacție. Astfel, dacă pentru raportul Mo : Bi de 1 : 2 sinteza este efectuată la cald, nu se obține un compus bine definit cu un amestec de combinații conținînd molibden și bismut în rapoarte diferite.

Totuși pentru a realiza un grad mai mare de cristalinitate a combinațiilor este necesară o ușoară încălzire.

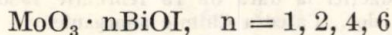
În condițiile menționate mai sus au fost obținute combinațiile avînd formulele generale indicate mai sus (pg. 1).

Combinațiile obținute se prezintă sub formă de pulberi cristaline de culoare alb-gălbui; culoarea se intensifică cu creșterea conținutului în bismut.

Pentru a obține o serie de informații în sensul formulării acestor combinații, s-a apelat atît la metodele chimice cît și spectrale.

Pe cale chimică s-au urmărit reacțiile de substituție ale grupării NO_3 din BiONO_3 cu iod.

În acest sens, tratînd combinațiile obținute cu un exces de iodură de potasiu s-au obținut compuși de tipul :



Formarea acestor combinații arată că în urma reacției de substituție se modifică nu numai gruparea BiONO_3 ci și natura oxospeciei Mo(VI) .

Acest lucru este confirmat și de datele spectrale IR. De remarcă că în urma acestei reacții de substituție combinațiile obținute conțin elementele molibden și bismut în același raport ca și în combinațiile inițiale.

Acest lucru poate fi interpretat ca indicind faptul că substituția nu afectează legătura între specia Mo(VI) și BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$).

Toate combinațiile obținute în urma reacției de substituție au culoarea roșie-portocalie, sînt insolubile în solvenți organici, iar cu apa hidrolizează.

Spectre de vibrație

Pentru a aduce date suplimentare referitoare la stereochemia combinațiilor complexe obținute au fost înregistrate spectrele de vibrație ale acestora.

Importante din acest punct de vedere sînt domeniile în care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale oxospeciilor Mo(VI) și ale grupărilor BiOX .

În tabelul 1 sînt prezentate comparativ frecvențele de vibrație ale liganzilor liberi și coordinați, precum și a unora din combinațiile obținute în sistemul $\text{MoO}_4^{2-} : \text{Bi(NO}_3)_3 : \text{NH}_3$.

Din examinarea datelor prezentate în acest tabel se pot desprinde cîteva concluzii referitoare la formularea cea mai probabilă a combinațiilor sintetizate și anume :

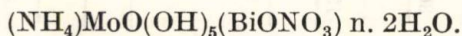
— benzile de absorbție care apar în regiunea $900-800 \text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de valență molibden-oxigen terminal din oxospeciile Mo(VI) .

Un interes deosebit îl prezintă atribuirea benzii de absorbție din domeniul 720 cm^{-1} deoarece în această regiune absorb și ceilalți liganzi. Deoarece această bandă se regăsește și în spectrele IR ale combinațiilor în care azotatul de bismut a fost total substituit cu BiOI (vezi tabelul 2) se poate atribui absorbția respectivă vibrației de valență molibden-oxigen în punte. Prezența acelei benzi în spectrele IR ale combinațiilor $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4(\text{BiONO}_3)_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 4, 6$) arată că anionul molibdat funcționează în punte prin intermediul atomilor de oxigen.

— prezența în spectrele combinațiilor studiate a benzilor caracteristice modurilor de vibrație a grupării BiONO_3 în general ușor modificate [3], confirmă formularea dată combinațiilor.

— prezența unei benzi în regiunea 1100 cm^{-1} care poate fi atribuită modului de vibrație $\nu_{\text{M-OH}}$, confirmă existența grupării oxidril.

— prezența în spectrele IR ale combinațiilor de tipul $(\text{NH}_4)\text{MoO}_3(\text{OH})_n(\text{BiONO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4, 6$) a unei benzi de absorbție la 620 cm^{-1} care poate fi atribuită modului de vibrație $\nu_{\text{M-OH}}$ a apei coordonate [4] (celelalte moduri se suprapun cu cele ale legăturii Mo-O care absorb în aceeași regiune) permite să considerăm că o parte din moleculele de apă se pot coordina la oxospecia Mo(VI) , astfel încît aceste combinații să fie formulate ca :



Tabelul 1

Freevențele IR (cm^{-1}) caracteristice unor combinații obținute în sistemul $\text{MoO}_4^{2-} : \text{BiO}(\text{NO}_3)_3 : \text{NH}_3$ și atribuirile lor probabile

Combinațiile analizate*							Atribuiri
I	II	III	IV	V	VI	VII	
3430	3420	3420	3440	3400–3500	3420	3420	νOH (apă de rețea)
3020–3100	3120	3120	3200	3120	3100	3160	$\nu\text{N}-\text{H}(\text{NH}_4^+)$
1620	1630	1640	1620	1620	1625	1620	$\delta\text{H}-\text{OH}$ (apă de rețea)
1340–1380	1345–1380	1365–1390	1340–1382	1340–1382	1340–1380	1340–1380	$\nu_3(\text{NO}_3)$ (C_2v)
—	1120	—	1115	—	1105	—	$\nu_{\text{M}-\text{OH}}$
1040	1040	1043	1045	1035	1040	1045	$\nu_1(\text{NO}_3)$ (C_2v)
920	920	900	920	—	935	925	Frecvențele caracteristice legăturii $\text{Mo}-\text{O}$
880	830	815	800	805	830	830	
720	720	715	715	715	715	725	
815	820	815	810	815	830	825	$\nu_2(\text{NO}_3)$ (C_2v)
—	—	—	610	—	625	—	$\nu\text{H}-\text{OH}$ (apă coordnată)
520	510	520	510	500	525	550	$\nu\text{Bi}-\text{O}$ (BiONO_3)

- * I $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 II $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 III $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 IV $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot 4\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 V $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 VI $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot 6\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 VII $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelul 2

Freevențele IR (cm^{-1}) și atribuirile probabile pentru unele combinații de tipul MoO_3nBiOI ($n = 1, 2, 4, 6$)

Combinatia:	$\nu_{\text{Bi-O}}$	$\nu_{\text{Bi-I}}$	$\nu_{\text{Mo-O}}$
BiOI	485	249	
$\text{MoO}_3 \cdot \text{L}^*$			876 824
$\text{MoO}_3 \text{ vap. } [\text{MoO}_4]^*$			969 815
$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{BiOI}$	490		820
$\text{MoO}_3 \cdot 4\text{BiOI}$	490	248	945 840 760 largă
$\text{MoO}_3 \cdot 6\text{BiOI}$	485		930 845

* = ligand organic

— în toate combinațiile obținute este pusă în evidență prezența ionului NH_4^+ în sfera de ionizare prin apariția în spectru a unei benzi în regiunea $3030-3200 \text{ cm}^{-1}$ caracteristică vibrației ν_{NH} , celelalte moduri se suprapun cu ale celorlalți liganzi [5].

— în spectrele tuturor combinațiilor sînt prezente benzile caracteristice apei de rețea [6].

În tabelul 2 sînt prezentate datele spectrale IR pentru unele combinații obținute prin substituția BiONO_3 cu BiOI. Din examinarea datelor prezentate în acest tabel se pot face unele aprecieri asupra naturii speciilor care pot să apară în urma reacției de substituție și anume:

— prezența unei benzi de absorbție la 485 cm^{-1} care poate fi atribuită vibrației $\nu_{\text{Bi-O}}$ din BiOI [7] și absența benzii de la 550 cm^{-1} corespunzătoare vibrației $\nu_{\text{Bi-O}}$ din BiONO_3 , indică substituția totală a grupelor BiONO_3 .

— prezența benzilor de absorbție caracteristice vibrațiilor legăturii molibden-oxigen la $935-940$, 840 și 760 cm^{-1} confirmă existența Mo(VI) sub forma oxospeciei MoO_3 [8].

— absența din spectrele acestor combinații a benzilor caracteristice ionului NH_4^+ precum și a apei de rețea, justifică formularea dată acestor combinații în care grupele BiOI sînt legate prin punți de oxigen cu oxospecia Mo(VI) .

Partea experimentală

1. Sinteza și analiza combinațiilor

$(\text{NH}_4)\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot \text{n BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $n = 2, 4, 6$;

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La soluția obținută prin dizolvarea a $0,5 \text{ g Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 5 ml apă se adaugă soluție de $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ g}$ și exces, corespunzător raportului $\text{Mo} : \text{Bi}$ de $1 : 1, 1 : 2, \dots 1 : 6$ și exces) în 5 ml HNO_3 ($1 : 1$). Se adaugă amoniac concentrat picătură cu picătură, sub

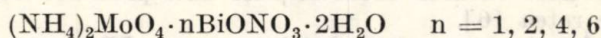
agitare, pînă la $\text{pH} = 2$. Compușii izolați se lasă în soluție pe baie de apă cîteva ore pentru a mări gradul cristalinității.

Combinațiile separate se filtrează, se spală cu puțină apă pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu, final se spală cu alcool și se usucă în aer. Compușii se prezintă sub forma unor pulberi cristaline de culoare galben-pal.

În tabelul de mai jos sînt prezentate datele analizei elementare pentru combinațiile obținute.

Combinația	Mo %		Bi %		N %		H ₂ O %	
	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,63	11,39	51,62	52,62	5,09	5,40	4,36	4,30
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot 4\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,85	7,73	59,75	59,61	5,00	5,58	2,57	2,82
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3(\text{OH}) \cdot 6\text{BiONO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,86	4,02	63,55	62,82	4,56	4,83	1,82	1,47
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,20	20,04	44,00	43,13	5,89	5,93	3,97	3,63

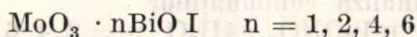
2. Sinteza și analiza combinațiilor



Combinațiile complexe au fost obținute în aceleași condiții experimentale ca cele indicate la punctul 1, cu mențiunea că în acest caz precipitarea s-a făcut la $\text{pH} = 7$.

Combinația	Mo %		Bi %		Ni %		H ₂ O %	
	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,48	18,30	40,27	39,01	8,09	7,26	6,93	4,81
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,90	11,93	51,86	52,26	6,94	6,67	4,46	4,00
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,95	6,69	60,58	61,05	6,08	6,46	2,60	1,57
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{BiONO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,82	4,97	63,01	63,21	5,62	5,06	3,61	2,52

3. Sinteza și analiza combinațiilor



Se ia o anumită cantitate din fiecare compus indicat la punctele 1 și 2 și se majorează intens cu o cantitate de iodură de potasiu care reprezintă cel puțin dublul cantității stoechiometrice calculate proporțional cu numărul grupelor NO_3 .

Amestecul obținut se lasă să stea câteva zile, se umectează cu câteva picături de apă și se mojarează din nou.

După 2—3 ore se adaugă din nou apă și apoi se filtrează compușii obținuți, spălindu-se bine cu apă pentru îndepărtarea excesului de iodură de potasiu.

Combinatia	Mo %		Bi %		I %	
	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
$\text{MoO}_3 \cdot \text{BiOI}$	19,34	20,38	42,14	43,14	25,19	25,34
$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{BiOI}$	11,31	11,46	49,30	49,26	29,94	29,20
$\text{MoO}_3 \cdot 4\text{BiOI}$	6,12	6,08	53,32	53,03	32,34	33,84
$\text{MoO}_3 \cdot 6\text{BiOI}$	4,25	3,73	55,59	56,49	33,76	33,35

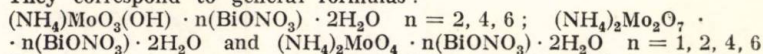
BIBLIOGRAFIE

1. O. Zdrafcu, M. Bezeanu, Rev. de Chimie — în curs de publicare.
2. P. Spacu, M. Stan, C. Gheorghiu, M. Brezeanu, *Tratat de Chimie Anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică — 1978, p. 976.
3. D. Cișmaru, Z. Simon, C. Volanschi, *Studii și Cercetări de Chimie* 1964, 13— nr. 11 p. 729.
4. J. Gamo, *Bull. Chem. Soc. Japan* — 1961 p. 760 — p. 1430.
5. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* — J. Wiley — New York — London, 1970—108.
6. P. J. Lucchesi, W. A. Glasson, *J. Am. Chem. Soc.* 1956 — 78 — 1347.
7. J. Leconte, C. Duval, *Bull. Soc. Chim. France* 1945 — 12 — pg. 91.
8. W. P. Greffith, T. D. Wuckins, *J. Chem. Soc. (4)* (1968), p. 400.
9. R. J. Butcher, H. Kippton, J. Powell, J. Cuthbert, *J. Chem. Soc. (D)* 1976 — 356.

Molybdenum (VI) Polynuclear Complex Compounds. Polynuclear Complex Compounds with Molybdenum and Bismuth. II.

A series of bismuth containing molybdenum (VI) polynuclear complex compounds have been synthesized.

They correspond to general formulas:



The compounds have been characterized by elemental analysis and vibrational spectra.

C.Z.: 542.941.7
661.874.12
541.138.2

REDUCEREA OXIDULUI DE NICHEL PE SUPORT NEREDUCTIBIL 2. CINETICA REDUCERII

P. POPESCU, EUGEN SEGAL *

Pe baza unui model al reducerii oxidului de nichel pe suport propus într-o lucrare anterioară s-au propus ecuației cinetice verificate de experiențe pentru intervale largi ale conversiei.

Într-o lucrare precedentă (1) s-a stabilit că stadiul limitativ de viteză al reducerii oxidului de nichel pe suport nereductibil prin mecanismul nucleației propus de Mampel și Delmon /2, 3/ este feromenul de nucleație. Considerind că nucleația se produce spontan, pentru cristalite de oxid de nichel monodisperse de diametru d viteza nucleației respectă o ecuație cinetică de ordinul 1:

$$n_t^{(d)} = n_0^{(d)} (1 - e^{-k_{(d)} t}) \quad (1)$$

unde:

- $n_t^{(d)}$ — numărul cristalitelor de diametru d care au suferit fenomenul de nucleație la timpul t ;
- $n_0^{(d)}$ — numărul inițial al cristalitelor de diametru d ;
- $k_{(d)}$ — constanta vitezei de nucleație a cristalitelor de diametru d .

În aceeași lucrare s-a stabilit că, dacă nucleația este un fenomen superficial, constanta vitezei de nucleație este proporțională cu patratul diametrului cristalitelor de oxid de nichel:

$$\frac{k_{(d)}}{k_{(\bar{d})}} = \frac{d^2}{\bar{d}^2} \quad (2)$$

unde:

- $k_{(\bar{d})}$ — constanta vitezei de nucleație pentru cristalitele cu diametrul $\bar{d}$;
- $\bar{d}$ — diametrul mediu al cristalitelor de oxid de nichel:

$$\bar{d} = \frac{\sum d n_0^{(d)}}{\sum n_0^{(d)}} \quad (3)$$

Manuscris predat redacției la data de 8 decembrie 1980

* Ing., I.C.P.A.O. Mediaș; Prof. dr. doc., Institutul național de chimie

Deoarece viteza de reducere a catalizatorilor se măsoară prin masa oxidului redus în unitatea de timp, este necesar ca mărimile ce apar în ecuațiile cinetice să se exprime în unități de masă. Semnificația și valoarea diametrului mediu definit prin relația (3) se modifică :

$$\bar{d}' = \frac{\sum d m_0^{(d)}}{\sum m_0^{(d)}} \quad (4)$$

unde :

$m_0^{(d)}$ — masa inițială a cristalitelor de oxid de nichel de diametru d .

Vom introduce acum noțiunea de diametru relativ al cristalitelor de oxid de nichel, mărime adimensională definită prin relația :

$$d_r = \frac{d}{d'} \quad (5)$$

Ecuația (1) devine :

$$m_t^{(d_r)} = m_0^{(d_r)} (1 - e^{-k(d_r)t}) \quad (6)$$

unde :

$m_t^{(d_r)}$ — masa cristalitelor avînd diametru d_r , reduse la timpul t ;

$m_0^{(d_r)}$ — masa inițială a cristalitelor de diametru relativ d_r ;

$k_{(d_r)}$ — constanta vitezei de reducere a cristalitelor de diametru d_r .

Pentru $d = \bar{d}'$, ecuația (6) se scrie :

$$m_t^{(1)} = m_0^{(1)} (1 - e^{-k(1)t}) \quad (7)$$

Pentru determinarea efectului utilizării unităților de masă în ecuațiile cinetice asupra dependenței (2), se definesc următoarele mărimi :

— Eficiența nucleației (efectul unui act elementar de nucleație exprimat în unități de masă), a cărei valoare este proporțională cu volumul cristalitului, respectiv cu cubul diametrului :

$$E^{(d)} = k_e d^3 \quad (8)$$

— Numărul de cristalite de diametru d din unitatea de masă, invers proporțional cu volumul cristalitelor :

$$N^{(d)} = k_n d^{-3} \quad (9)$$

— Probabilitatea ca pînă la timpul t unitatea de masă a cristalitelor de diametru d să fie redusă :

$$P_t^{*(d)} = P_t^{(d)} E^{(d)} N^{(d)} = k_e k_n P_t^{(d)} \quad (10)$$

unde :

$P_t^{(d)}$ — probabilitatea de nucleație a unui cristalit pînă la timpul t .

Din relația (10) se observă că probabilitatea de reducere a unității de masă este proporțională cu probabilitatea de nucleație a unui singur cristalit. Ca urmare, și pentru cinetica reducerii se menține aceeași dependență a constantei de viteză de diametrul cristalitelor de oxid. Din relațiile (2) și (5) se obține :

$$\frac{k_{(dr)}}{k_{(1)}} = d_r^2 \quad (11)$$

Raportînd ambii membri ai ecuației (6) la masa totală a oxidului de nichel :

$$\frac{m_i^{(dr)}}{\Sigma m_0^{(dr)}} = \frac{m_0^{(dr)}}{\Sigma m_0^{(dr)}} (1 - e^{-k_{(dr)} t}) \quad (12)$$

fracția din membrul stîng capătă semnificația de grad de reducere al cristalitelor de diametru relativ d_r la momentul t

$$\frac{m_i^{(dr)}}{\Sigma m_0^{(dr)}} = \alpha_i^{(dr)} \quad (13)$$

iar fracția din membrul drept capătă semnificația de distribuție granulo-metrică inițială a cristalitelor de oxid de nichel

$$\frac{m_i^{(dr)}}{\Sigma m_0^{(dr)}} = D^{(dr)} \quad (14)$$

Rezultă că ecuația (12) se mai poate scrie :

$$\alpha_i^{(dr)} = D^{(dr)} (1 - e^{-k_{(dr)} t}) \quad (15)$$

sau, considerînd și relația (11) :

$$\alpha_i^{(dr)} = D^{(dr)} (1 - e^{-d_r^2 k_{(1)} t}) \quad (16)$$

Gradul global de reducere al catalizatorului la timpul t se calculează prin însumare :

$$\alpha_t = \Sigma \alpha_i^{(dr)} = \Sigma D^{(dr)} (1 - e^{-d_r^2 k_{(1)} t}) \quad (17)$$

Ecuația cinetică (17) trebuie să verifice curba experimentală de reducere $\alpha_t = f(t)$. Pentru determinarea valorilor constantelor din această ecuație se procedează astfel :

— Se aleg arbitrar m valori discrete ale diametrului relativ d_r în jurul valorii $d_r = 1$, avînd în vedere semnificația acestor valori din ecuațiile (4) și (5) și condiția (20);

rezultată din ecuațiile din definiție a celor două mărimi (4), (5) și (14). Din ecuațiile (4), (5) și (14) rezultă :

$$D^{(dr)} d_r = \frac{m_0^{(dr)}}{\Sigma m_0^{(dr)}} \cdot \frac{d \Sigma m_0^{(d)}}{\Sigma dm_0^{(d)}} \quad (21)$$

însă :

$$\Sigma m_0^{(dr)} = \Sigma m_0^{(d)} \quad (22)$$

de unde :

$$\Sigma d_r D^{(dr)} = \frac{\Sigma dm_0^{(dr)}}{\Sigma dm_0^{(d)}} = 1 \quad (23)$$

Verificarea acestui model s-a făcut pe două curbe experimentale de reducere a unui catalizator $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ la două temperaturi diferite, obținute de Bousquet și colaboratorii [4] (fig. 2).

Conform interpretării, autorilor citați, la grad de reducere $\alpha < 0,25$ este valabilă ecuația cinetică :

$$\alpha^2 = k_1 t \quad (24)$$

pentru valori ale gradului de reducere cuprinse în domeniul $0,25 < \alpha < 0,5$ se schimbă mecanismul reacției, verificându-se ecuația :

$$\alpha^3 = k_2 t \quad (25),$$

iar pentru $\alpha > 0,5$ nu se mai poate determina cinetica reducerii din cauza impreciziei măsurărilor.

Utilizându-se metoda de calcul descrisă mai sus, s-au determinat valorile constantelor pentru care se obține o bună concordanță între valorile experimentale și curbele calculate (fig. 2 și tabelul 1).

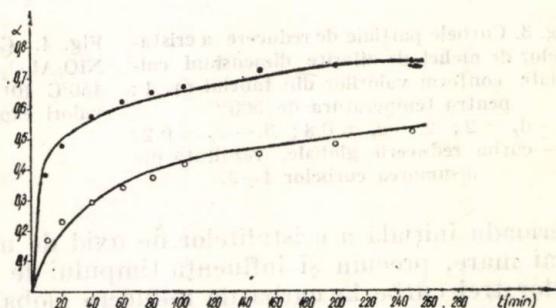


Fig. 2. Curbe de reducere a catalizatorului $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (raport atomic $\text{Ni} : \text{Al} = 1 : 1$) la 450°C (o) și 500°C (•). Punctele reprezintă valori experimentale [4] iar curbele sînt calculate prin rezolvarea sistemului de ecuații (18) și distribuția din tabelul nr. 1.

Tabelul 1

Rezultatele calculului constantelor vitezei de reducere și a distribuției eristalitelor după diametrul relativ pentru curbele experimentale de reducere din fig. 2

450°C			500°C
d_r	$D^{(dr)}$	$k_{(dr)\text{sec.}} - 1$	$k_{(dr)\text{sec.}} - 1$
0,2	0,45	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
0,8	0,15	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
1	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
2	0,4	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$

În figura 3 s-au reprezentat grafic curbele de reducere calculate pentru fiecare din cele trei categorii de cristalite de oxid de nichel considerate în cadrul distribuției granulometrice la temperatura de 500°C, utilizându-se valorile din tabel. Se poate observa reducerea preferențială în

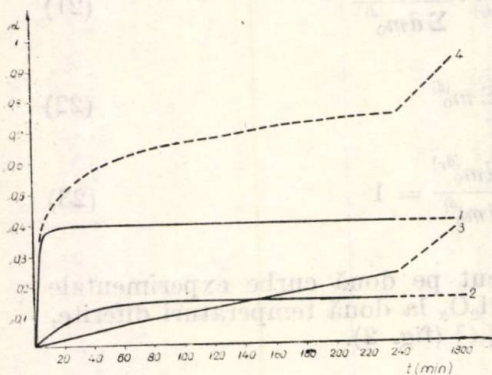


Fig. 3. Curbele parțiale de reducere a cristalitelor de nichel de diferite dimensiuni calculate conform valorilor din tabelul nr. 1: pentru temperatura de 500°C.

1. — $d_r = 2$; 2. — $d_r = 0,8$; 3. — $d_r = 0,2$;
4. — curba reducerii globale, rezultată din însumarea curbelor 1—3.

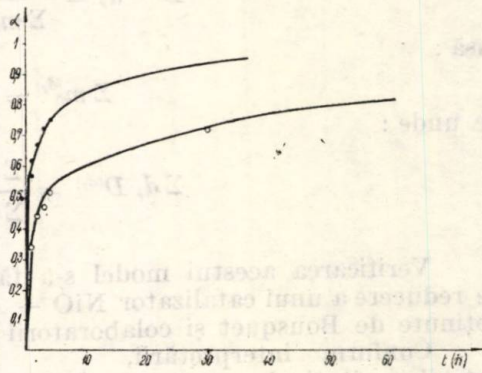


Fig. 4. Curbe de reducere a alizatorului $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (raport atomic $\text{Ni} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$) la 450°C (O) și 500°C (•). Punctele reprezintă valori experimentale [4], iar curbele sînt calculate.

perioada inițială a cristalitelor de oxid de nichel avînd diametrul relativ mai mare, precum și influența timpului de reducere asupra contribuției celor trei curbe la curba de reducere globală.

Pentru a aprecia evoluția gradului de reducere la timp de reducere mai mare, în figura 4 s-au reprezentat curbele de reducere calculate pentru timp de reducere de 40, respectiv 60 ore. Punctele experimentale de la timp de reducere 30 ore, respectiv 36 ore, au fost considerate de autorii citați [4] ca valori maxime ale gradului de reducere. Se observă că gradul de reducere continuă să crească chiar la timp de reducere de 30 ore. De altfel, curbele din figura 4 s-au calculat în ipoteza că oxidul de nichel este, complet reductibil la timp de reducere $t \rightarrow \infty$. Astfel, conform calculului gradul de reducere al catalizatorului la 450°C (fig. 2) are valorile de 84%; 94%; 99% la timp de reducere de 60, 120, respectiv 240 ore. Rezultă de aici că datele de literatură referitoare la gradul maxim de reducere al catalizatorilor pe suport nereductibil determinat experimental trebuie privite critic, deoarece reducerea poate continua, cu viteză foarte mică, pînă la timp la reducere de ordinul sutelor de ore.

Concluzii

Sistemul de ecuații cinetice propus pentru descrierea procesului de reducere a catalizatorilor de oxid de nichel pe suport nereductibil este verificat experimental pentru întregul domeniu de grade de reducere a catalizatorilor, dacă se neglijează efectul timpului îndelungat de reducere asupra reductibilității (formare de combinații chimice între oxidul de

nichel și suport, sinterizarea cristalitelor de oxid, etc.). Reducerea acestor catalizatori este rezultatul global al reducerii diferitelor grupe de cristalite de oxid de nichel având diferite diametre, viteza de reducere a fiecărui sort de cristalite respectând o ecuație cinetică de ordinul I, în care constanta de viteză este funcție de diametrul cristalitelor.

Variația distribuției granulometrice a cristalitelor NiO nereduse ca efect al reducerii preferențiale a unor anumite sorturi de cristalite conduce la variația constantei de viteză a reducerii în funcție de gradul de reducere. Acest fenomen este interpretat în literatură ca modificarea mecanismului de reacție în funcție de gradul de reducere.

BIBLIOGRAFIE

1. Segal E., Popescu P., Bul. I.P.B.
2. Mampel K., Z. Phys. Chem. A 187, 1940, p. 43 ; 235.
3. Delmon B., Rev. Inst. Fr. Petrole 17, 1962 ; p. 243 ; 20, 1965, p. 615 ; 804 ; 938.
4. Bousquet J. L., Gravelle P. C., Bull. Soc. Chim. Fr. 7, 1969, p. 2229.

Reduction of Nickel Catalysts on Irreducible Support. 2. Reduction Kinetics

Taking into account a model for the nickel oxide reduction on irreducible support, given in a previous paper, the authors present a system of kinetic equations which account for the reduction rates in relatively large limits of the conversion values.

C.Z.: 547.496.3
535.33
539.2

STUDIUL I.R. AL UNOR TIOUREIDE CU ACȚIUNE FIZIOLOGICĂ POTENȚIALĂ

MIHAELA HILLEBRAND, ELENA VOLANSCHI, A. MISSIR*

Se prezintă și se discută spectrele IR a 20 tioureide nou sintetizate. Se reliefează influența tipului și gradului de substituție la azotul tioamidic, precum și a prezenței simultane a grupărilor amidă și tioamidă asupra structurii moleculare.

Derivații tioureei prezintă în general acțiune hipoglicemiantă, hipocolesteromiantă și de scădere a metabolismului bazal, și constituie principiul activ al unei serii de medicamente de acest tip.

Studiul I.R. întreprins asupra unei serii de 20 de tioureide nou sintetizate /1—3/ și-a propus să urmărească influența exercitată asupra structurii moleculei de prezența simultană a două grupări funcționale similare, amidă și tioamidă.

Clasa de substanțe studiată (Tabelul 1) se distinge prin prezența în toate moleculele a grupării $-C-NH-C-N<$, grefată pe un ciclu



benzenic trimetoxisubstituit; compușii diferă în esență prin gradul și tipul substituției la atomul de azot terminal. Deoarece grupările de interes major în moleculele studiate sînt grupările amidă și tioamidă, benzile acestora vor fi discutate în paralel, reliefind influența gradului și tipului de substituție la azot, asupra poziției și intensității lor.

Datele din literatură asupra amidelor /4/ atestă prezența pe lângă absorbția caracteristică grupării NH, a unui număr de șase benzi caracteristice, notate cu I—VI, atribuite frecvenței $C=O$ (Banda amidă I) și vibrațiilor $C-N$ și $N-H$ (benzile amidă II—VI).

Benzile grupării tioamidice sînt sistematizate sub numele de benzile A—G /5/. Comparînd vibrațiile caracteristice celor două grupări se impun cîteva observații. Astfel, în timp ce banda amidă I, prezentă numai în amide este o frecvență caracteristică, ce poate fi atribuită fără ambiguitate, banda corespunzătoare legăturii $C=S$ este influențată de grupările învecinate, are o poziție fluctuantă și este mult discutată în literatură.

Celelalte benzi, atribuite fragmentelor $N-H$ și $C-N$ (amidă II—VI) și tioamidă (A—G) apar în regiuni destul de apropiate și unele din

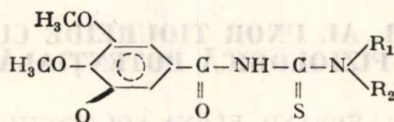
Manuscris predat redacției la data de 1 martie 1980.

* Asist. dr., Asist. dr., Laboratorul de Chimie Fizică ; Șef lucrări, Institutul de Farmacie.

ele sînt greu de atribuit în cazul în care ambele grupări sînt prezente în moleculă.

În cele ce urmează se discută atribuirea dată acestor benzi pe domeniul de absorbție, atribuire făcută pe baza datelor din literatură referitoare la compuși similari, incluzînd între frecvențele caracteristice amidelor și tioamidelor și domeniul vibrațiilor de valență ale legăturii N—H.

Tabelul 1



1. $R_1 = R_2 = C_2H_5$
2. $R_1 = R_2 = n - C_3H_7$
3. $R_1 = R_2 = i - C_3H_7$
4. $R_1 = R_2 = n - C_4H_9$
5. $R_1 = n - C_4H_9$; $R_2 = H$
6. $R_1 = i - C_4H_9$
7. $R_1 = R_2 = i - C_4H_9$
8. $R_1 = n - C_3H_7$; $R_2 = H$
9. $R_1 = i - C_3H_7$; $R_2 = H$
10. $R_1 = C_6H_{11}$; $R_2 = H$
11. $R_1 = CH_2 - C_6H_5$; $R_2 = H$
12. $R_1 = R_2 = CH_2 - C_6H_5$
13. $R_1 = CH_2 - CH_2 - C_6H_5$; $R_2 = H$
14. $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = H$
15. $R_1 = R_2 = C_6H_5$
16. $R_1 = C_6H_4 - CH_3 - 2$; $R_2 = H$
17. $R_1 = C_6H_4 - CH_3 - 3$; $R_2 = H$
18. $R_1 = C_6H_4 - CH_3 - 4$; $R_2 = H$
19. $R_1 = C_6H_3 - (CH_3)_2 - 2,4$; $R_2 = H$
20. $R_1 = C_6H_3 - (CH_3)_2 - 2,6$; $R_2 = H$

a) Domeniul $3050 - 3500 \text{ cm}^{-1}$

Absorbția observată în acest domeniu poate fi atribuită vibrațiilor de valență de întindere antisimetrică și simetrică ale legăturii N—H. Deplasarea către numere de undă mai mici față de valorile indicate în literatură pentru N—H liber indică un grad pronunțat de asociere în forma solidă. Acest fapt este susținut și de lărgimea benzii prezentată pentru cîțiva dintre compuși în figura 1.

Comparând frecvențele din acest domeniu, conținute în tabelul 2, se observă că vibrațiile N—H ale tioamidelor substituite la N cu grupări aril apar la frecvențe mai mari decât cele substituite cu grupări alchilice. Dintre toți compușii frecvența cea mai joasă corespunde celui substituit la azot cu doi radicali etil.

Examinarea datelor din tabelul 2 conduce de asemenea la ideea că amidele secundare substituite cu radicali cu catenă ramificată absorb la frecvențe mai mari decât cei cu catenă normală. De exemplu, compusul 8 absoarbe la 3210, în timp ce 9 la 3225 cm^{-1} iar compusul 5 la 3225, în timp ce 6 la 3250 cm^{-1} . Singurul derivat care prezintă două benzi în acest domeniu este 3, substituit cu doi radicali izopropil (fig. 1), fapt care pare să indice prezența simultană a frecvențelor N—H liber și asociat.

Se observă de asemenea că tioamidele disubstituite absorb în general la frecvențe mai mici decât cele monosubstituite. Excepție fac numai compușii substituiți cu propil, normal și izo.

Datele din tabelul 2 arată că derivatul 18, prezintă banda N—H la frecvența cea mai mare, 3420 cm^{-1} , adică în domeniul $\nu_{\text{N-H}}$ liber. Se observă totodată că toți derivații de

tipul $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, în care fenilul (O) este

substituit în *orto* (produșii 16, 19, 20)

prezintă frecvențele cele mai coborâte din seria compușilor aromatici.

Grupul de compuși 11—13, în care gruparea fenil este legată de N tioamidic prin intermediul unei catene alifatice se situează, ca domeniu al frecvenței N—H, intermediar între cei substituiți cu grupări aril și respectiv alchil.

b) Domeniul 1600—1700 cm^{-1}

Frecvența caracteristică grupării carbonil apare în acest domeniu sub forma unei benzi intense situată între 1645—1720 cm^{-1} .

Deși gruparea C=O amidică este destul de separată de substituenții grupării tioamidice, se observă anumite variații în poziția benzii, fapt care poate fi explicat presupunând transmiterea de efecte prin gruparea tioamidică și/sau stabilirea unor legături de hidrogen inter- și intramoleculare. Astfel, antrenarea grupării C=O într-o legătură de hidrogen presupune contribuția unei forme rezonante $\text{C}^{+\delta}=\text{O}^{-\delta}$, ceea ce ar corespunde unei scăderi mai accentuate a frecvenței de absorbție.

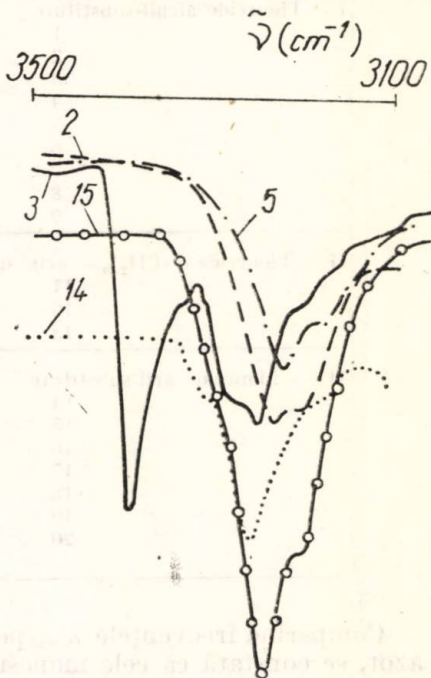


Fig. 1. Absorbția compușilor 2, 3, 5, 14 și 15 în domeniul 3100—3500 cm^{-1} .

Tabelul 2

Absorția compușilor în domeniul 3000–3500 cm⁻¹

Compusul	$\nu(\text{cm}^{-1})$
I — Tioureide alchil-substitute	
1	3150
2	3190–3220
3	3250–80 ; 3380
4	3190
5	3225
6	3250
7	3190
8	3210
9	3225
II — Tioureide — (CH ₂) _n — aril. subst.	
11	3220
12	3180–3200
13	3220
III — Tioureide aril-substitute	
14	3250
15	3245
16	3230
17	3260
18	3420
19	3225
20	3230

Comparând frecvențele $\nu_{\text{C=O}}$ pentru tioamidele mono- și disubstituite la azot, se constată că cele monosubstituite absorb la frecvențe mai mici în raport cu cele disubstituite, indicând posibilități mai mari de deplasare de sarcină. Diferențele maxime se observă pentru compușii 14 și 15.

Examinind frecvențele C=O din tabelul 3, se remarcă valorile cele mai mari pentru compușii la care se prevede o împiedicare sterică mai accentuată (de ex. 12 și 15 din seria aromatică și 3 și 7 din seria alifatică — catene ramificate). Este probabil ca la acești compuși, datorită volumului mare al substituenților, asocierea să fie îngreunată și ca atare ponderea formelor rezonante de tip $\text{C}^{+\delta}-\text{O}^{-\delta}$ să fie mai redusă.

c) Domeniul 1500–1600 cm⁻¹

Banda care apare în spectre în jurul valorii 1530–70, care are sau un aspect larg sau prezintă o tendință de scindare în două picuri, se atribuie benzilor II ale grupării amidice și B ale grupării tioamidice. Deoarece banda B în tioamide apare în general la valori mai mici decât banda II din amide, inflexiunea sau picul de la frecvențe mai mici ar putea corespunde tioamidei și celălalt amidei /4/. În această ipoteză ele au fost trecute în tabelul 3 și respectiv 4.

Interpretarea dată benzii a II-a a amidelor implică vibrațiile NH și CN. De exemplu, în N-metilacetamidă se găsește că ar avea 60 % caracter

Tabelul 3

Benzile caracteristice grupării amidice

Frecvență (cm) Compusul	I	II	III	IV*	V	VI*
1	1645	1530	1280	—	700	650
2	1660	1555	1275	635	720	660
3	1675	1533	1260	635	720	670
4	1670	1545	1270	630	710	660
5	1660	1550	1260	615	710	660
6	1660	1550	1270	620	—	660
7	1670	1535	1270	645	710	665
8	1660	1555	scindată 1265	615	710	665
9	1660	1540	1265	620	695	665
14	1645	1570	1260	605	730	670
15	1720	1520	1260—70	640 infl.	720**	660
16	1675	1530	1280	640	695	668
17	1660	1540	1270	650	685	670
18	1660	1530	1275	640	700	675
19	1660	1530	1235***	630	710	670
20	1680	1540	1255***	580	710	670
11	1660	1540	1265	615	728	665
12	1705	1520	1280	635	705**	640
13	1640	1525	1273	612	725	662

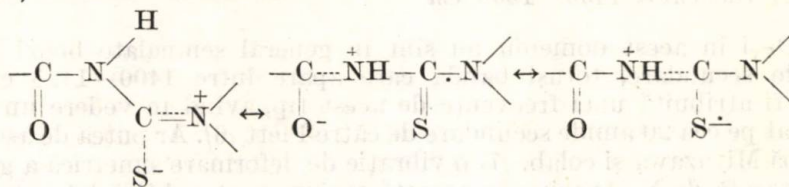
* Atribuire tentativă

** Bandă suprapusă cu banda benzenului monosubstituit

*** Bandă largă ce include și banda eterică.

de vibrație de deformare a legăturii N—H și 40 % caracter de vibrație de întindere a legăturii C—N.

Această bandă se regăsește și în compușii tioamidici cu aceeași atribuire, în aproximativ același domeniu. Apariția unei vibrații de tip C—N într-un domeniu mai apropiat absorbției C=N, conduce la ideea existenței unui caracter parțial de dublă legătură, datorat deplasărilor de sarcină și contribuției diferitelor forme de rezonanță de tip polar. În cazul compușilor de față, un caracter de dublă legătură poate apărea atât pentru prima grupare C—N „amidică” cât și pentru cealaltă, „tioamidică”, conform formulelor :



Existența acestor forme mezomere atrage după sine și deplasări de frecvență în celelalte domenii spectrale, respectiv ale C=O și C=S. Astfel, este de așteptat ca în compușii în care apariția deplasărilor de sarcină să

Tabelul 4

Benzile caracteristice grupării tioamidice*

Compusul	B	C	D	F	G
1	1530	1345	1130	—	770
2	1555	1340	1125	—	765
3	1533	1335	1130	—	745
4	1545	1340	1130	—	750
5	1550	1350	1140	730	770
6	1550	1355	1133	730**	770
7	1535	1340	1140	—	760
8	1555	1350	1135	730	765
9	1540	1350	1140	730	770
11	1540	1350	1130	728**	745
12	1520	1340	1130	—	770***
13	1525	1335	1125	725**	750
14	1570	1340	1130	730**	750
15	1520	1345	1130	—	752
16	1530	1345	1130	730	754
17	1540	1360	1135	732	750
18	1530	1330	1125	730	765
19	1530	1350	1125	710**	750
20	1540	1350	1130	730	760

* Benzile A și E nu apar decît în tioamidele primare.

** Bandă suprapusă cu banda amidă V.

*** Bandă suprapusă cu banda ciclului benzenic monosubstituit.

fie favorizată, banda II (B) să apară la frecvențe mai mari și simultan $\nu_{C=O}$ și/ sau $\nu_{C=S}$ să fie deplasată către frecvențe mai mici.

Urmărind valorile din tabelul 3 și 4 se observă următoarele: în seria compușilor substituiți la N cu grupări aromatice pare să se găsească o astfel de relație între $\nu_{C=O}$ și absorbția din domeniul $1630-70\text{ cm}^{-1}$. Astfel, compusul 15 prezintă valoarea cea mai ridicată pentru $\nu_{C=O}$, cuplată cu valoarea cea mai coborîtă pentru II (B), spre deosebire de 14 care cuplează o frecvență mică a carbonilului cu un $\nu_{C=N}$ ridicat. Aceste observații sînt bine puse în evidență în figura 2 pentru cîteva perechi de compuși mono- și disubstituiți.

d) Domeniul $1400-1500\text{ cm}^{-1}$

Deși în acest domeniu nu sînt în general semnalate benzi pentru amidele secundare, totuși banda care apare între $1400-1425\text{ cm}^{-1}$ ar putea fi atribuită unei frecvențe de acest tip, avînd în vedere un studiu efectuat pe cca 20 amide secundare de către Flett [6]. Ar putea de asemenea fi, după Miyazawa și colab. [7] o vibrație de deformare simetrică a grupării CH_2 atașată de N. Apariția în această regiune a absorbției datorate vibrațiilor de forfecare ale grupărilor CH_2 și CH_3 , precum și nucleului benzenic, face imposibilă stabilirea mai precisă a naturii absorbției din acest domeniu spectral.

e) Domeniul 1300–1400 cm^{-1}

Din punct de vedere al structurii tioamidice, în acest domeniu se situează banda denumită în literatură tioamidă C. Această bandă are un caracter combinat de $\nu_{\text{C}-\text{C}}$, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$, etc. și se observă diferențe mici de la un compus la celălalt.

f) Domeniul 1200–1300 cm^{-1}

Examinând absorbția în acest domeniu, s-a atribuit banda de la 1260–80 cm^{-1} benzii amidă III, compusă în principal din vibrațiile legăturilor C–N și N–H [6].

g) Domeniul 1000–1200 cm^{-1}

În acest domeniu se remarcă absorbția grupării tioamidice (1125–1140 cm^{-1}), așa-numita bandă D, care la tioamidele secundare se găsește în domeniul 950–1150 cm^{-1} [8]. Această bandă provine din cuplarea vibrațiilor $\nu_{\text{N}-\text{C}-\text{S}}$ și $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ (rocking). În tioamidele alchilsubstituite se poate observa că cele disubstituite absorb la frecvențe mai joase decât cele monosubstituite.

h) Domeniul 700–800 cm^{-1}

Absorbția în acest domeniu spectral se caracterizează prin prezența celor două benzi caracteristice grupării tioamidice (F și G) precum și benzii amidă V (Tabelul 3, 4). Astfel, banda G, care se atribuie unei vibrații a legăturii C–S, variază în compușii studiați între 745–770 cm^{-1} , iar banda F, compusă din vibrațiile de răsucire și legănare ale grupării N–H, între 710–730 cm^{-1} . Datorită faptului că și banda amidă V este situată tot în acest domeniu și are tot un caracter combinat de vibrații ale legăturii N–H, aceasta se întrepătrunde în unii dintre compușii studiați (notați cu asterisc în tabelul 4), cu banda F a tioamidelor.

Remarcăm de asemenea că, la amidele monosubstituite, unde este de așteptat apariția simultană a benzilor F și amidă V, atribuirea benzii observate uneia sau celeilalte dintre frecvențe s-a făcut numai pe baza aspectului larg cunoscut al benzii amidă V.

Se observă totodată că în compușii disubstituiți la atomul de azot, există o singură bandă caracteristică vibrațiilor legăturii N–H, care a fost inclusă între benzile grupării amidice din tabelul 3.

Atribuirea benzilor din acest domeniu spectral este îngreunată, în compușii care posedă cicluri benzenice monosubstituite (11–15), și de prezența celor două absorbții intense caracteristice acestora (tabelul 5). Astfel, de exemplu, în compusul 12 una din benzile ciclului monosubstituit se suprapune cu banda G a tioamidelor, în timp ce a doua cu banda amidă

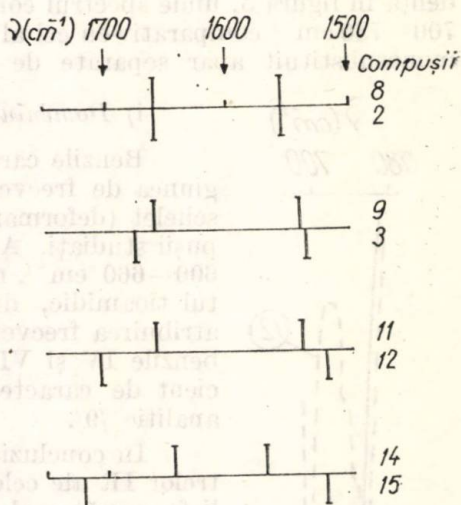


Fig. 2. Variația $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ și $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ pentru unele tioureide mono și disubstituite.

Tabelul 5

Absorbții caracteristice ciclului benzenic monosubstituit

Compusul	ν (cm^{-1})	
11	702	762
12	705	770
13	690	762
14	730	774
15	720	768

V, modificînd alura și intensitatea acestora. Acest fapt este pus în evidență în figura 3, unde spectrul compusului 12 este prezentat în domeniul $700-780 \text{ cm}^{-1}$ comparativ cu cel al compusului 11, la care benzile ciclului monosubstituit apar separate de benzile amidei și tioamidei.

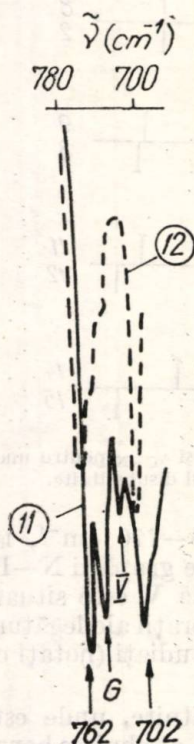


Fig. 3. Spectrele IR ale compuşilor 11 și 12 în domeniul $700-780 \text{ cm}^{-1}$.

i) Domeniul $600-700 \text{ cm}^{-1}$

Benzile caracteristice amidelor secundare din regiunea de frecvențe joase, atribuite unor vibrații de schelet (deformarea $\text{N}-\text{C}=\text{O}$), pot fi regăsite în compuşii studiați. Astfel, toți compuşii prezintă 2 benzi $600-660 \text{ cm}^{-1}$, mult influențate de substituția la azotul tioamidic, după cum reiese din tabelul 3. Totuși atribuirea frecvențelor în acest domeniu este tentativă, benzile IV și VI ale amidelor nefiind în general suficient de caracteristice pentru a fi utilizate în scop analitic [9].

În concluzie, în urma analizei făcute asupra spectrelor IR ale celor 20 de compuşi studiați, se pot reliefa următoarele aspecte:

— toți compuşii prezintă asocieri în stare solidă, după cum reiese din valoarea frecvenței și din aspectul benzii $\text{N}-\text{H}$ din domeniul $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$,

— influența tipului și gradului de substituție la atomul de N tioamidic se resimte în special asupra absorbției din domeniul $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$, ca urmare a caracterului parțial de dublă legătură al legăturii $\text{C}-\text{N}$. Totodată, modificările observate în acest domeniu sînt corelate cu cele din domeniul $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$, care traduc creșterea simultană a ponderii formelor rezonante de tip polar $\text{C}^{+\delta}-\text{O}^{+\delta}$.

— aceleași deplasări de sarcină se evidențiază și pentru gruparea tioamidică ce absoarbe într-un domeniu intermediar între frecvența $\text{C}=\text{S}$ și frecvența unei legături $\text{C}-\text{S}$.

Parte experimentală

Spectrele IR au fost înregistrate pe un aparat UR-20 de producție Carl Zeiss Jena, folosind tehnica pastilării în bromură de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Missir, *Farmacia* 25, 123 (1977).
2. A. Missir, *Farmacia* 26, 183 (1978).
3. A. Missir, *Farmacia* 27, 217 (1979).
4. L. J. Bellami, *Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, 1975.
5. K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 20, 597 (1966).
6. M. St. Flett, *Spectrochimica Acta*, 18, 1537 (1962).
7. T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, *J. Chem. Phys.* 24, 409 (1956).
8. W. Ealter, J. Vass, „The Chemistry of Amides” (Editor J. Zabicky) Interscience, New York, 1970, cap. 8.
9. M. Avram, Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu, Aplicații în Chimia Organică*, Ed. Termică, 1966, p. 504.

Infrared Study of Some Thioureides with Potential Physiological Activity

I.R. spectra of 20 new synthesised thioureides are presented and discussed. The influence of the simultaneous presence of the amidic and thioamidic groups on the molecular structure is outlined, together with that of the type and degree of substitution at the thicamidic nitrogen.

C.Z.: 541.7

543.42

PARAMETRII STRUCTURALI ȘI TERMODINAMICI CARACTERISTICI UNOR SISTEME DONOR — ACCEPTOR

AURA CĂILEAN, CRISTINA MANDRAVEL *

Pe baza studiului spectral în UV a trei sisteme DA cu donori arilseleniuri și acceptori iod și cloranil, s-au obținut valorile potențialelor de ionizare ale dono-rilor. Energiile de stabilizare și stabilitățile relative calculate pe baza unui trata-ment simplu semiempiric OM prezintă o concordanță satisfăcătoare cu experiența.

Introducere

La înțelegerea mecanismului reacțiilor ce decurg în fază lichidă și a structurii cristalelor amestecurilor de diferiți compuși, o contribuție deosebită revine studiului complexelor de tip donor-acceptor (DA). În acest context, ne-am ocupat de studiul unor complecși DA în care, în calitate de substanțe donoare sînt o serie de seleniuri organice R_2Se (R fiind un radical aromatic substituit cu metil), iar ca acceptori I_2 și cloranil (CHL).

Partea experimentală

Metodele utilizate pentru studiul acestor complecși au fost pe de o parte specifice studiului lor în soluții (spectroscopia UV), pe de altă parte specifice studiului lor în stare solidă (spectroscopia IR a amestecurilor componentelor în pastile de KBr, studiul diagramelor temperatură de topire-compoziție, al difractogramelor de raze X, etc). În prezenta lucrare analizăm numai datele obținute prin spectroscopia UV. Metoda de conducere a experimentului este analoagă cu cea descrisă în lucrarea [1].

Rezultate și discuții

În ce privește sistemele R_2Se-J_2 prezentate în tabelul 1, existența complexelor DA a fost pusă în evidență de apariția unei benzi noi de absorbție, în spectrul UV, specifică complexului respectiv.

Din maximele benzilor de absorbție corespunzătoare transferu-lui de sarcină, s-au obținut într-o lucrare apărută în 1977 [1] valorile

Manuscris predat redacției la data de 2 iulie 1980

* Chimist, Întreprinderea Acumulatorul; Conf. dr. Catedra de Chimie fizică.

constantelor de formare la diverse temperaturi, valorile căldurilor de formare ΔH și s-a evidențiat existența unei relații liniare între ΔH și ΔS respectată și de alte sisteme DA similare, cum ar fi sistemul diarilsulfură-iod.

Aceasta ne-a permis să utilizăm relația dată de Aloisi și Pignataro [3] în 1973 pentru calculul potențialului de ionizare (I_D) din date spectroscopice (vezi tab. 1) în sisteme cu donori n și acceptori $\sigma(I_2)$:

$$I_D = 2,9 + 1,89 \cdot 10^{-4} \nu_{\max}^{CT} \quad (1)$$

unde $\nu_{\max}^{CT}$ este numărul de undă al maximumului benzii de transfer de sarcină.

Potențialele de ionizare calculate de noi pentru cele trei seleniuri, prima dată în literatură, sînt în acord cu datele asupra variației reactivității în seria de compuși obținute de alți cercetători [4].

Tabelul 1

Sisteme DA cu acceptor $\sigma(I_2)$

Donorul	$\lambda_{\max}^{CT}(\text{nm})$	$h\nu(\text{ev})$	$I_D(\text{ev})$	Literatură
Difenilsulfură	344	3,60	8,32	[3]
Difenilseleniură	347	3,57	8,34	
Di-m-tolilseleniură	350	3,54	8,30	
Di-p-tolilseleniură	355	3,48	8,22	

Aplicînd teoria OM în varianta propusă de Flurry în 1969 pentru complexii DA, într-un tratament monoelectronic [5], s-au calculat energiile totale corespunzătoare stărilor fundamentale (E_N) și excitate (E_E) ale complexului pentru seria studiată, precum și energiile de stabilizare (ΔE_{stab}) pentru complexii studiați (vezi tabelul 2), conform ecuațiilor:

$$E_N = 0,5(D + A - V_{es} - \Delta E_{CT}) \quad (2)$$

$$E_e = 0,5(D + A - V_{es} + \Delta E_{CT}) \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{stab}} = E_N - D = 0,5(A - D - V_{es} - \Delta E_{CT}) \quad (4)$$

În aceste ecuații:

$$D \approx -I_D$$

$A \approx -E_A$ (electroafinitatea moleculei de iod pentru cazul cînd axa moleculei de iod este perpendiculară pe planul donoului, mărime numeric egală cu 2 eV).

V_{es} — potențialul de interacție corespunzător unei interacții cu transfer complet de sarcină la distanța de echilibru. Această mărime a

Tabelul 2

Energii de stabilizare și stabilități relative în sisteme R_2Se-I_2

Donorul	ΔE_{stab} (eV)	$\log K/K^\circ$ calc.	$\log K/K^\circ$ obs
Difenilseleniură	1,930	—	—
Di-m-tolilseleniură	1,925	0,084	0,065
Di-p-tolilseleniură	1,910	0,335	0,418

foșt apreciată în cazul nostru la 2,91 eV, prin corelarea cu lucrările lui Flurry [5] în care s-a analizat influența diferitelor tipuri de sarcină a donoului și acceptoului asupra lui V_{es} .

Deși metoda are un caracter aproximativ și nu ia în considerare efectele de solvatare, valorile obținute (v. tab. 2), pentru stabilitățile relative ale complexilor, aplicind relația :

$$\log \frac{K}{K^0} = \frac{\Delta E_{stab} - \Delta E_{stab}^0}{2,303 RT} \quad (5)$$

pot fi socotite concordante cu cele observate experimental. S-au ales ca referință valorile K , ΔE_{stab} obținute pentru complexul difenilseleniură-iod.

Pentru di-p-tolilseleniură s-a pus în evidență și existența unui complex cu cloranilul, prin apariția unei benzi de intensitate și formă caracteristică benzilor cu transfer de sarcină, poziționată la 580 nm, după cum reiese din tabelul 3.

Tabelul 3

Sisteme DA cu acceptor CHL

Donorul	λ_{max}^{CT} (nm)	Solvent	I_D (eV)	K_{298}	$\log \epsilon_{max}$
Fenil-p-tolilsulfură	528	CH_2Cl_2	7,92	1,3	3,91
Di-p-tolilsulfură	550	„	7,78	—	—
Di-p-tolilseleniură	580	CCl_4	7,63	11,3	2,75

Utilizind metoda de rezolvare numerică după Briegleb și Czekalla [6] a ecuației care conține mărimile măsurabile spectrofotometric, s-a obținut valoarea constantei de formare a complexului $R_2Se \cdot I_2$ prezentată în tabelul 3 comparativ cu valori obținute în literatură [3] pentru două sisteme $R_1SR_2 - CHL$. Valoarea mult diferită a potențialului de ionizare al donoului obținută în acest caz (tot prin utilizarea unei relații empirice valabilă pentru astfel de sisteme [3]) reflectă deosebirea de structură între complexul di-p-tolilseleniurii cu iodul și cu cloranilul.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Mandravel, L. Nesfintu, *Bul. Inst. Polit. Buc. T 39*, 4, 33 (1977).
2. E. N. Gurianova, I. P. Goldstein, I. P. Romm, „Donorno-akleptornaia sviazi”, *Himia, Moskva*, 1973.
3. G. G. Aloisi, S. Pignataro, *J. Chem. Soc., Faraday I*, 69, 534 (1973).
4. I. L. Lagutkaia, V. I. Danilova, *J. Strukt. Himii T6*, 4, 591 (1965).
5. R. L. Flurry, *J. Chem. Phys.* 69, 1927 (1969).
6. G. Briegleb, J. Czekalla, *J. Phys. Chem.* 24, 37 (1960).

Structural and Thermodynamical Parameters in Donor-Acceptor Systems

The UV spectral study of three EDA-systems with arylselenides as donors and iodine, CHL as acceptors has been used to obtain the values of the ionisation potential of the donors, I_d . The calculated stabilization energies and relative stabilities using a simple semiempirical MO treatment show a satisfactory agreement with the experiments.

Donor	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (l/mole cm)	I_d (eV)	E_{stabil} (eV)	Relative stability
PhSeSePh	285	6110	7.93	1.75	1
PhSeSePh	290	6700	7.78	1.75	2
PhSeSePh	290	6700	7.83	1.75	3

C.Z. : 546.72.04 : 678.743.21

QUANTITATIVE DETERMINATION OF IRON IN POLYVINYLCHLORIDE

I. METHODS FOR BRINGING IRON IN SOLUTION

LUMINIȚA VLĂDESCU*

The working conditions have been established for bringing iron in solution starting up with P.V.C. samples. Adequate organic solvents, dry or wet desintegration of P.V.C., or non-destructive ion-exchange procedure can be employed.

Quantitative determination of iron in polyvinylchloride (PVC) is of particular importance for establishing the quality of this product.

Analytically, the determination of iron in PVC raises problems connected with the bringing iron in solution and the application of sensitive methods permitting the determination of very small quantities, of the ppm order.

Few indications exist in the specialty literature on the determination of iron in PVC. Thus, for qualitative determination, a method for the preparation of some semipermeable films, using PVC solutions in cyclohexanone and of dithizone in diphenylphthalate or tenoyltrifluoroacetone was proposed [1]. Iron can be determined in PVC solutions by fluorimetry, using stylobexone as reagent [2]. Other authors refer to the possibility of iron determination in PVC by the polarographic method [3]. Similarly, a method for the determination of iron in PVC solutions in dimethylacetamide, by atomic absorption, has been indicated [4].

The present investigation is designed : a) to establish certain conditions for obtaining quantitatively iron in solution from PVC samples, and b) to test some sensitive methods for quantitative iron determination, in such solutions, with a view to finding rapid, quantitative analytical procedures.

Experimental

Materials and Apparatus

— Fe^{3+} and Fe^{2+} tetrahydrofurane and dimethylformamide aqueous solutions with a known titer;

— Na^+ aqueous solutions with a known titer;

- Pure and technical polyvinylchloride ;
- Pure organic solvents : toluene, xylene, methylenchloride, ethylen chloride, 1, 2-dichlorbenzene, acetone, cyclohexanone, methylethylketone, dimethylformamide, nitrobenzene, dioxan, tetrahydrofurane, petroleum ether ;
- Sulfuric, perchloric, nitric acids ;
- Hydrogen peroxide 30 % ;
- Organic reagents : α , α' -dipyridyl, ferrone, pure sulfosalicylic acid ;
- Pye Unicam SP 1900 atomic absorption spectrophotometer ;
- Carl Zeiss Jena 1 flamephotometer ;
- SPEKOL spectrophotometer
- LP 7e polarograph.

Iron was determined quantitatively by molecular absorption spectrophotometry using as organic reagents : α , α' -dipyridyl [5], ferrone [6], or sulfosalicylic acid [7], and by atomic absorption spectrophotometry.

Na⁺ content in PVC samples was determined by flame emission photometry.

Results and discussion

The solutions in which iron could be determined were obtained starting from the PVC samples as follows : PVC was dissolved in an adequate solvent, or was destroyed by calcination or disintegration; by an ion-exchange method iron was taken up from the PVC without destroying its structure.

The best solvent for dissolving PVC was selected after its solubility had been tested with the following organic solvents : toluene, xylene, acetylenechloride, ethylenchloride, 1, 2-dichlorbenzene, acetone, methylethylketone, cyclohexanone, dimethylformamide, nitrobenzene, dioxan, tetrahydrofurane, petroleum ether, used separately or in mixtures.

The most efficient of the solvents tested were tetrahydrofurane and dimethylformamide in which the PVC samples analyzed rapidly dissolved forming clear, colourless solutions.

In order to establish if, during the calcination or disintegration of the PVC samples, iron losses occur by volatilization due to the elimination of HCl from PVC which might form volatile compounds with iron, the apparatus shown in figura 1 was built.

In the thermoresistant glass balloon flask *a* (Fig. 1) the PVC sample weighed accurately on the analytical balance, was introduced. In the flasks *a* and *b*, 15 cm³ α , α' -dipyridyl solution and KSCN solution, the specific, sensitive reagents for Fe²⁺ and Fe³⁺ ions respectively, were added.

The apparatus was connected to a vacuum pump insuring penetration of the air in flask *a* and the circulation of gases through the installation. The flask was carefully heated over a gas burner, up to calcination of the whole PVC quantity.

The solutions in flasks *a* and *b* were adjusted to pH ~ 4 with ammonia solution, and completed with distilled water up to the mark on the flask ; absorbency was read in the SPEKOL spectrophotometer.

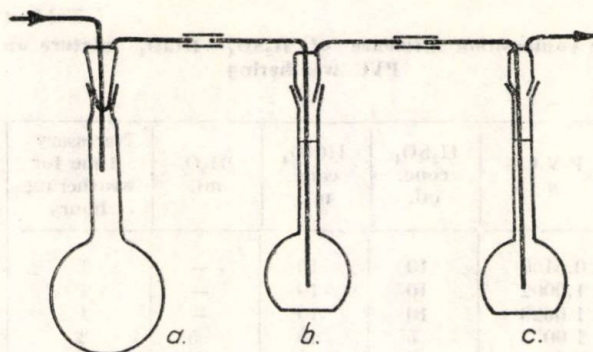


Fig. 1. Installation for the control of the iron losses by volatilization

No residue was left after complete PVC calcination in flask *a*. However, it was noticed that part of the vapours produced by the thermal decomposition of PVC condensed on the plastic tubes and the tight junctions, so that the iron in flasks *b* and *c* could not be determined quantitatively.

Therefore, experiments carried out demonstrated that calcination of PVC in crucibles for obtaining $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ which would then be dissolved and the solution used for iron determination, is not indicated, as important losses occur due to volatilization. Moreover, the uptake of iron from the resulted gases, by their bubbling in solutions with dye reagents for iron dose not yield quantitative results due to an insufficient contact time and condensation before coming in contact with the reagent.

The same apparatus was used for the disintegration of PVC samples with ammonium peroxodisulfate and potassium sulfate acid. The latter alone disintegrated the PVC samples. No losses of iron by volatilization were observed.

The attempts to act on PVC with H_2SO_4 , HNO_3 or HClO_4 did not give satisfactory results.

Iron was converted quantitatively into a solvate by treatment of PVC samples with $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ mixture or, more rapidly, with $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HClO}_4$ on heating.

In order to establish the best conditions for PVC disintegration under the action of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HClO}_4$ mixture, the influence of the mixture composition on the efficiency disintegration was studied.

It was found that mixtures of conc. H_2SO_4 — conc. HClO_4 , at a 1 : 1 ratio gave a clear solution within an hour at most. The solution contains the whole iron quantity in the PVC sample analyzed (Table 1). Disintegration requires a longer interval following reduction of the acid amount and its substitution by water. The acid solutions obtained were evaporated on a sand bath for removing the excess acid; they were then taken up again with hot distilled water and introduced in a calibration container.

In addition, an ion exchange procedure that permitted the conversion in solution of iron from PVC without destruction of the latter, was also developed [8].

Table 1

The composition influence of $H_2SO_4-HClO_4$ mixture on PVC weathering

P.V.C. g.	H_2SO_4 conc. ml.	$HClO_4$ conc. ml.	H_2O ml.	Necessary time for weathering hours
0.5160	10	10	—	1
1.0002	10	10	—	1
1.0623	10	10	—	1
1.0053	5	10	5	2
0.5193	5	5	10	6
1.0454	5	5	10	8

Conclusions

The experiments carried out showed that iron can be quantitatively brought into solution starting from PVC samples, by dissolving the latter in tetrahydrofurane or dimethylformamide, by weathering with 1:1 mixture of $H_2SO_4-HClO_4$ and by an ion exchange procedure.

Different procedures for the quantitative determination of iron in solutions obtained by acting on accurately weighed PVC samples, according to the methods described, were tested in order to establish a methodology for the analysis of a Romanian polyvinylchloride product.

REFERENCES

1. R. Bloch, B. F. Philips, R. Bauer, Ger. Offen., 2, 47, 237. (Cl.G.Oln.), 09, iun. 1971, US Apl. 20 nov. 1969; Chem. Abstr., 75, 1971, 71106 y.
2. W. Mische, G. Schroeder, K. Thinius, Plaste Kant., 19, 1972, p. 882.
3. A. I. Kalinin, V. M. Komleva, C. N. Molkova, Chem. Abstr., 88, 1978, 153329 f.
4. M. Olivier, Fresenius'Z. Anal. Chem., 248, 1969, p. 145.
5. S. T. Woods, M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 1941, p. 551.
6. J. H. Yoe, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1932, p. 4139.
7. H. Pfeiffer, Z. Anal. Chem., 126, 1943, p. 81.
8. G. Popa, L. Vlădescu, Brevet R. S. R. Nr. 72818, 1979.

Determinarea cantitativă a ferului din polietilena de vinil.

I. Metode de aducere a ferului în soluție

Au fost stabilite condițiile de lucru pentru aducerea cantitativă a ferului în soluție pornind de la probe de P.V.C. În acest scop, se pot folosi solvenți organici potriviți, se poate dezagrega P.V.C.-ul pe cale uscată sau umedă, sau se poate aplica un procedeu nedestructiv de schimb ionic.

C.Z.: 542.61:669.58:54—145.1

THE ANODIC DISSOLUTION OF Zn IN ALKALINE SOLUTIONS

D. CONSTANTINESCU, C. GHIGA, V. COTÎRȚĂ*

The process of the anodic dissolution of Zn in alkaline solutions was studied by the potentiostatic method and the linear cyclic voltammetry. The Zn passivation in alkaline solutions is due to the appearance of a protecting layer. This layer does not appear directly on the metal surface; it derives only from a partially protecting layer.

The process of the anodic dissolution of Zn in alkaline solutions has many applications in practice, in the field of power sources as well as in other branches of electrochemical industries. There is an abundant literature [1—13] covering the mechanism of this reaction and the various improvements of the process.

The usual methods of electrode kinetics cannot be used in the anodic dissolution of Zn since this reaction involves high exchange currents. A small variation of potential may induce high currents so that the reaction is under both kinetic and diffusion control. This fact, together with the permanent variation of the electrode surface, leads to unreproducible results, difficult to interpret.

Experimental

Experiments were carried out using a 6 M KOH aqueous solution. The electrodes were made of Zn wires (Union Chimique Belge).

After the mechanical treatment with sand-paper, the Zn sample was washed with CCl_4 .

The potentiostatic method and the linear cyclic voltammetry were used for studying the mechanism of dissolution.

In the potentiostatic determinations an H-shaped electrolysis cell, a potentiostat PS 2 and a PHILIPS X—Y recorder were used. The potential scan rate varied between 1.1—20 mV/s.

The linear cyclic voltammetry measurements were carried out on a WENKING potentiostat and on a PHILIPS PMS 168 function generator. The scan rate varied between 6.8 and 85 mV/s.

In all runs an unstirred electrolyte was used, at $26^\circ (\pm 0.5^\circ\text{C})$.

The potential is indicated vs ECS.

Results

Figure 1 shows the dependence between the potential and the current obtained in a potentiostatic way at different scan rates.

The potentiostatic curves display three distinct regions:

1) in the region $-1380 \text{ mV} - 1270 \text{ mV}$ the dissolution current increases almost linearly with the potential;

2) in the region -1270 mV -1085 mV the dissolution current decreases as a function of the potential scan rate;

3) with potentials higher than -1085 mV an abrupt decreasing of the dissolution current is noticed and the Zn becomes a passive element.

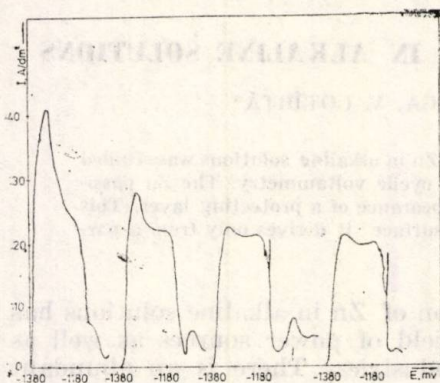


Figure 1. Potentiostatic curves at different scan rates, illustrating the anodic dissolution of Zn.

a — 20 mV/s b — 6.6 mV/s
c — 3.3 mV/s d — 1.1 mV/s.

scan rate on the dependence between potential and current.

The potential shifting towards more electropositive values leads to a curve similar to those obtained under potentiostatic conditions. On the

At low values of the scan rate strong oscillations of the dissolution current occur in the corresponding potential region (figure 1d). During these oscillations small particles of material are detached from the electrode; this „cloud” of particles does not entirely dissolve in the electrolyte. Hull and his collaborators attributed the phenomenon to a succession of reactions (deprotonation of the adsorbed Zn hydroxide and formation of water) leading to the insoluble Zn oxide.

The voltammograms obtained show a better reproducibility as compared to the potentiostatic curves; figure 2 shows the influence of the

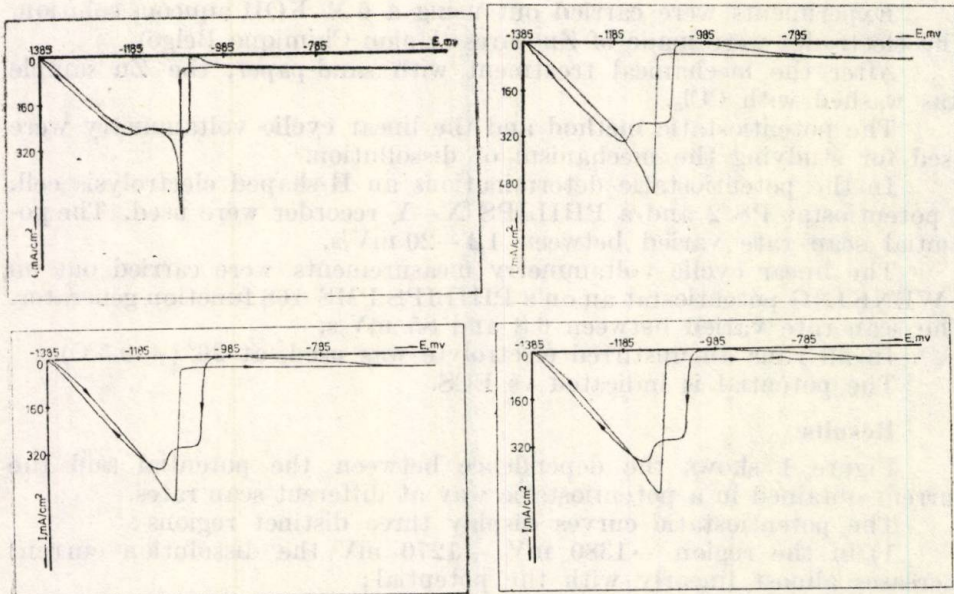


Figure 2. Voltammograms obtained at different scan rates.

A — 6.8 mV/s B — 34 mV/s
C — 68 mV/s D — 85 mV/s

traject towards the stationary potential a sharp maximum of the metal dissolution is formed at values close to passivation potential.

In the potential region -1.2 -1.4 V the dissolution current is always lower during the scanning towards more electronegative potentials.

The examination of these voltammograms shows that the passivation potential is less influenced by the scan rate, while the potential of the first maximum, corresponding to a limited passivation, varies markedly with the modification of the scan rate (table 1).

Table 1

The influence of the scan rate on the passivating potential

Scan rate mV/s	Passivating potential shift as compared with its value for the lowest scan rate mV	Potential shift of the peak current as compared with its value for the lowest scan rate mV	Difference between the passivation potential and the potential of the surface reactivation mV
6.8	—	—	20
34	2	27	28
68	15	55	47
85	21	65	55

At high scan rates with reduced periods of polarization, which involve small quantities of dissolved Zn, current peaks occur at more electropositive potentials.

The voltammograms undergo important modifications on the return traject depending on the final polarizing potential.

Figure 3 presents the following two possible situations:

1) If the electrode is polarized up to values exceeding the passivation potential, the return corresponds to the 3a or 3b curves.

2) If the electrode is polarized at values lower than those of passivation, the return follows the 3c curve.

The differences between the curves 3a and 3b are due to the different returning potentials, which are close to -550 mV and -1080 mV, respectively.

In order to analyse these differences voltammograms were plotted at various scan rates, the initial returning points corresponding to potentials greater than that of passivation (figure 4). For greater clarity only returning curves are represented on the diagrams.

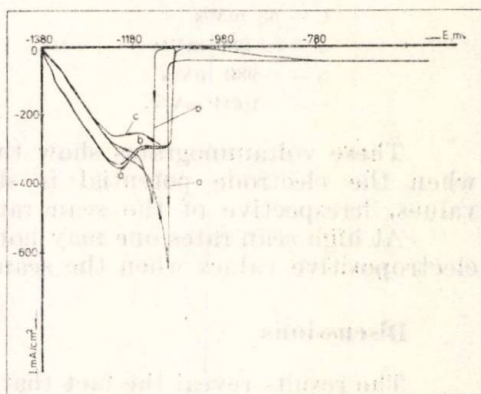


Figure 3. Voltammograms obtained with various starting points of return.

- a — -550 mV
- b — -1080 mV
- c — -1124 mV

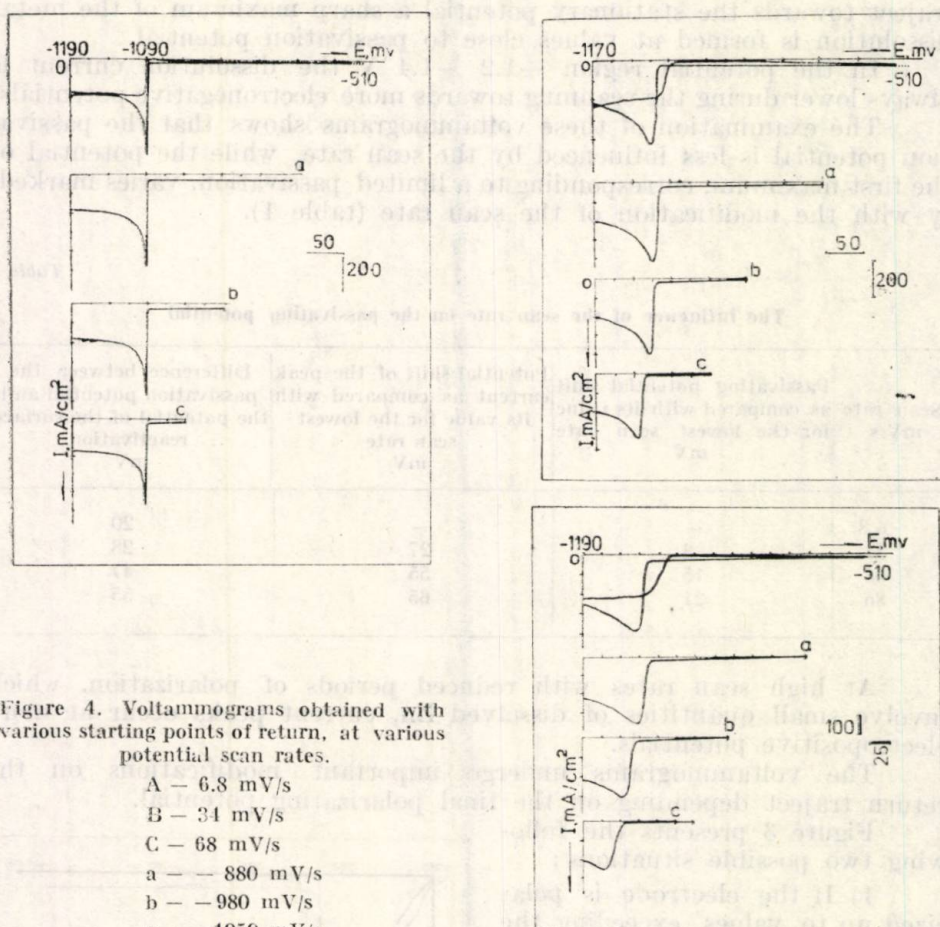


Figure 4. Voltammograms obtained with various starting points of return, at various potential scan rates.

- A — 6.8 mV/s
 B — 34 mV/s
 C — 68 mV/s
 a — — 880 mV/s
 b — — 980 mV/s
 c — — 1050 mV/s

These voltammograms show that the peak current values increase when the electrode potential is shifted towards more electropositive values, irrespective of the scan rate (table 2).

At high scan rates one may notice a shift of the peaks towards more electropositive values when the scan interval decreases (table 2).

Discussions

The results reveal the fact that during the process of anodic dissolution of Zn two distinct films are formed on the metal surface. The first film, which appears in the potential region of -1.35 to -1.3 V, does not realize a total passivation, due probably to a discontinuous structure. It is clear that the thickness of this film depends on the duration of polarization, so that the peak current depends on the scan rate. As indicated before, the structure of this film may be $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

We consider that this layer is probably formed by precipitation from the saturated zincate layer near the electrode surface and not by

Table 2

The influence of the scan rate and returning potential value on the peak current values

Scan rate mV/s	Returning potential value mV	Duration of the passive state s	Peak current values mA/cm ²	Difference between the passivation potential and the potential of the surface reactivation mV
6.8	- 510	170	500	—
	- 880	60	500	—
	- 980	31	500	—
	-1050	11	480	4
34	- 510	34	440	17
	- 880	12	428	20
	- 980	6	396	24
	-1050	2	340	42
68	- 510	17	380	37
	- 880	6	365	40
	- 980	3	300	60
	-1050	1	260	80

adsorption of the electrolyte anions at the peak potential. We feel we can safely assume this since the first peak potential is strongly influenced by the scan rate and depends more on the quantity of ions in solution and less on the energy level characteristic to an adsorption process. The dependence between the first peak potential and the potential scan rate has already been noticed by other workers [2].

Since in the potential region between -1.3 V and -1.2 V the dissolution current maintains itself at high values even for low scan rates, it can be assumed that the first film is sufficiently permeable to allow anodic dissolution. The relatively constant value of the dissolution current at low scan rates indicates a constant thickness of layer. The „dissolution-precipitation” pattern suggested by different authors would satisfactorily explain this observation.

At more electropositive potentials (about -1.07) the second passivating film appears after the dissolution current decreases. The structure of this film is much more compact, with a totally different conductivity, preventing the transfer of Zn into the solution.

The passivation value depends only to a small extent on the scan rate, so that the dissolution current suddenly decreases to its lowest value. The mass transfer has a limited influence upon the course of the reaction and the film is rapidly formed. This layer may derive from the first one by deprotonation and may be constituted of Zn oxide.

The experimental results obtained by voltammetry in the returning regions are often explained by an excess of Zn in the passivating layer. Considering this hypothesis, Hull and his collaborators [2] noticed however a few contradictory facts.

We shall try to explain this phenomenon by the results presented in figures 3–5. As we mentioned above, the dissolution current suddenly

increases when it reaches the passivation potential (by return scanning), and the greater the scan rate the smaller the value of this peak.

We consider that at the moment of reactivation the oxide film suddenly disappears from the electrode surface liberating Zn in a very active state. The hydroxide film formed by a dissolution-precipitation mechanism suffered only a process of dissolution during the potential shift from the passivation potential to the returning potential. As a consequence, the protecting properties of this film are diminished.

If the scan rate decreases, the hydroxide film dissolves to a considerable extent when the peak current is higher. It is thus clear that the hydroxide layer can be totally removed.

All these observations lead us to the conclusions that in the steady state the anodic passivation of Zn is due to a single layer, probably of Zn oxide, and not to two different layers, as generally assumed in the literature. The two layers coexist only for a determined period of time, after the passive state is attained.

The experimental results presented in Figure 4 (for the same scan rates the curves are shifted more or less to more electropositive potentials) seem to support this view. The more electronegative the potentials from which the returning is performed, the smaller the peak current is (Table 2). This fact can be explained by the presence of a greater quantity of unremoved hydroxide on the Zn surface. This dependence is observed at all scan rates; even the potential used for destroying the protecting film depends on the scan rate and on the duration of passivation. A thicker film of Zn(OH)_2 , at higher scan rates, shifts the potential to more electronegative values (Table 2). By applying lower scan rates, a sufficient time is ensured for removing the Zn(OH)_2 , which makes the protecting film disappear for those values which are near the passivation potential.

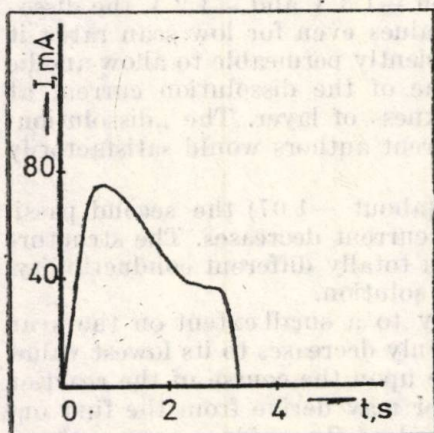


Figure 5. Analysis of current oscillation in the region of passivation potential.

We consider that the time factor and not the final polarization potential accounts decisively for this behaviour; if the reverse were true, the protecting character of the film would have improved when the potential shifted to more electropositive values.

This view is also supported by the analysis of the current oscillations which appear in the potential region corresponding to passivation at low scan rates or in a steady state (figure 5).

These oscillations have the same origin as the peak current which appeared on voltammograms during the potential shift to more electronegative values. As the potentials that correspond to passivation and appearance of the peak current do not differ too much, the two processes can alternate at low scan rate, at least on certain regions of the electrode surface.

The dependence between the dissolution current and time shows that while the reactivation of the surface is a process which starts rather suddenly, the returning to the passive state requires a certain period of time. This observation can be easily explained if we accept the theory that the passive layer would form from the partially protecting film of hydroxide.

Conclusions

The Zn passivation in alkaline solutions is due to the appearance of a protecting layer (probably Zn oxide). This layer does not appear directly on the metal surface. It derives only from a partially protecting layer (probably Zn hydroxide).

When the passive state is reached, the partially protecting film can be removed after a certain period of time.

REFERENCES

1. T. P. Dirkse, N. H. Hampson, *Electrochim. Acta*, 16, 2049 (1971).
2. T. P. Dirkse, R. Shoemaker, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 748 (1968).
3. B. Kabanov, *Electrochim. Acta*, 6, 253 (1962).
4. M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, 16, 1169 (1971).
5. M. N. Hull, J. E. Ellison, J. E. Toni, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 192 (1970).
6. R. W. Powers, M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 719 (1969).
7. J. P. G. Farr, N. A. Hampson, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 433 (1967).
8. R. D. Armstrong, G. M. Bulman, H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, 22, 55 (1969).
9. J. P. Elder, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 757 (1969).
10. L. Z. Vorkapic, D. M. Drazic, A. R. Despic, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1385 (1974).
11. R. F. Ashton, M. T. Hepworth, *Corrosion*, 24, 50 (1968).
12. Z. Nagy, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1129 (1972).
13. M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 738 (1970).

Dezvoltarea anodică a zincului în soluții alcaline

Procesul dizolvării anodice a zincului în soluții alcaline a fost studiat prin metoda potențiostatică și voltametrie lineară ciclică. Din rezultatele experimentale obținute se poate aprecia că pasivarea zincului în soluții alcaline este determinată de existența unui singur strat cu proprietăți protectoare. Acest strat nu apare direct pe suprafața metalului, el formându-se dintr-un alt strat, parțial protector.

The dependence between the dissolution current and time shows that while the restoration of the surface is a process which starts rather suddenly, the returning to the passive state requires a certain period of time. This observation can be easily explained if we accept the theory that the passive layer would form from the partially protecting film of hydroxide.

Conclusions

The Zn passivation in alkaline solutions is due to the appearance of a protecting layer (probably Zn oxide). This layer does not appear directly on the metal surface. It derives only from a partially protecting layer (probably Zn hydroxide). When the passive state is reached, the partially protecting film can be removed after a certain period of time.

REFERENCES

1. A. P. Puker, *Zh. M. Khimichesk. Tekhn.*, 10, 2019 (1971).
2. T. T. Puker, *Zh. Khimichesk. Tekhn.*, 11, 718 (1968).
3. B. Kuznetsov, *Electrochim. Acta*, 6, 252 (1961).
4. M. H. Weller, *Electrochim. Acta*, 16, 1169 (1971).
5. M. Z. Wulf, A. E. Kabanov, A. E. Yank, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 102 (1970).
6. W. H. Lewis, M. H. Kabanov, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 710 (1969).
7. A. P. Puker, A. E. Kabanov, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 122 (1967).
8. B. D. Zaitsev, A. M. Kabanov, A. E. Yank, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 757 (1969).
9. J. P. Elder, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 757 (1969).
10. E. X. Zaitsev, D. M. Kabanov, A. E. Yank, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1232 (1970).
11. R. P. Zaitsev, M. T. Kabanov, *Corrosion*, 21, 30 (1965).
12. E. Zaitsev, A. O. Zaitsev, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1120 (1972).
13. M. H. Weller, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 728 (1970).

Received November 1, 1973; revised March 1, 1974

Present address: Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, U.S.S.R. The author is grateful to the Academy of Sciences of the USSR for the award of a grant for the study of the electrochemical corrosion of zinc in alkaline solutions. The author is also grateful to the Academy of Sciences of the USSR for the award of a grant for the study of the electrochemical corrosion of zinc in alkaline solutions.

C.Z.: 547.2

547.38+547.431+547.284.3

COMBINAȚII COMPLEXE ALE Co(III) CU ETILENDIAMINA ȘI 3-AMINO-1-PROPANOL

IOANA JITARU, MAGDALENA DINCULESCU, MARIANA BICHER *

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe noi ale Co(III) cu doi liganzi diferiți, $\leftarrow \uparrow \rightarrow$ cu putere de complexare ridicată (etilendiamină = En și 3-amino-1-propanol = MPA). Combinațiile obținute aparțin tipului general: $\text{cis}[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Y}]\text{X}_2$ (Y = Cl, NO_2 ; X = Cl, Br, I, CNS). Datele analizei chimice, corelate cu determinări de conductivitate electrică moleculară, spectre electronice și de vibrație sînt interpretate în sensul stabilirii stereochemiei probabile a acestui tip de combinații complexe.

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai larg privind capacitatea de coordinare a unor aminoalcooli și anume a 3-amino-1-propanolului (monopropanolamină) și formarea unor combinații complexe cu cîteva metale 3d.

Interesul față de această clasă de combinații este justificat pe de o parte de importanța teoretică pe care o prezintă studiul unor liganzi, care datorită particularităților lor structurale pot genera combinații complexe cu stoechiometrii și stereochemii foarte variate, iar pe de altă parte, de numeroasele posibilități de aplicare a acestora: biocatalizatori cu proprietăți asemănătoare unor enzime naturale [1], catalizatori folosiți în procesele de oxidare [2], pigmenți cu proprietăți de dispersie și de colorare foarte bune [3], etc.

Prezența a doi atomi donori diferiți în molecula aminoalcoolilor conferă acestora proprietatea de a funcționa ca agenți de chelare, conducînd la combinații complexe cu cicluri de cinci sau șase membri, caracterizate printr-o stabilitate relativ ridicată.

De asemenea, proprietatea aminoalcoolilor de a suferi în anumite condiții experimentale (funcție de pH-ul mediului, de natura solventului sau de concentrație) un proces de ionizare al grupărilor OH, explică posibilitatea acestora de a funcționa nu numai ca liganzi neutri ci și ca liganzi anionici, ducînd la o varietate mare de compuși de coordinație.

Este interesant de menționat însă faptul că, față de anumite metale, în anumite condiții experimentale, aminoalcooli coordonează sub capacitatea lor maximă, tendința de coordinare a atomilor donori, fiind în ordine

Manuscris predat redacției la data de 20 decembrie 1979.

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr., Catedra Chimie anorganică.

descreșcătoare: azotul grupei amino, oxigenul grupei OH deprotonate, oxigenul grupării hidroxilului.

Literatura de specialitate semnalează un număr relativ mare de combinații complexe ale metalelor tranzitionale cu etanolamine.

Numărul extrem de redus al lucrărilor de specialitate [4, 5] (practic numai studii în soluție) referitoare la capacitatea de coordonare a unor aminoalcooli cum ar fi 3-amino-1-propanolul justifică cercetările întreprinse.

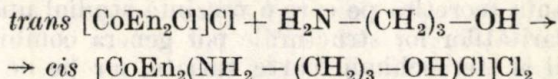
Rezultate și discuții

Într-o serie de lucrări anterioare [6–9] s-a prezentat sinteza și caracterizarea unor combinații complexe ale elementelor 3d cu 3-amino-1-propanol.

În prezenta notă se urmărește izolarea și caracterizarea unor combinații complexe mixte noi ale Co (III) conținând doi liganzi diferiți, cu putere de complexare ridicată (etilendiamină-En și 3-amino-1-propanol = $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ = MPA).

În literatura de specialitate se semnalează obținerea prin interacțiunea *trans*- $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ cu diverse amine primare sau cu piridină a unor combinații complexe de forma *cis* $[\text{CoEn}_2\text{A}]\text{Cl}]^{2+}$ (unde A = amină primară, piridină etc.) [10, 11].

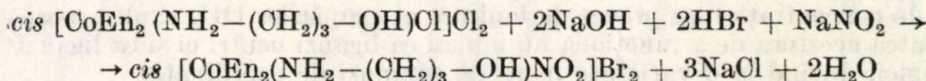
În studiul efectuat s-a stabilit că 3-amino-1-propanolul are, în condițiile de sinteză folosite o comportare asemănătoare cu aceea a unor amine alifactice primare (acționează ca un ligand monodentat neutru, coordinind numai prin azot) și anume: în prezența unei cantități nu prea mari de apă, 3-amino-1-propanolul interacționează energetic cu *trans*- $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ conform reacției:



La tratarea acestui compus cu KX (X=Br, I, SCN) se obțin printr-o reacție de dublu schimb combinațiile $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Cl}]\text{X}_2$ (X=Br, I, SCN).

De remarcat că iodura complexă a fost izolată numai în atmosferă inertă de CO_2 , atmosferă în care este împiedicată oxidarea la iod elementar sau poliodură.

Urmărind modificarea naturii anionului din sfera internă de coordonare a complexului s-a obținut de asemenea combinația *cis* $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{NO}_2]\text{Br}_2$ conform reacției:



Prin reacții de dublu schimb cu KX (X=I, SCN) s-au obținut și celelalte combinații ale seriei *cis* $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{NO}_2]\text{X}_2$ (X=I, SCN).

Combinațiile complexe noi obținute au fost caracterizate prin:

- analiză chimică elementară, în vederea stabilirii formulei brute;
- măsurători de conductivitate electrică moleculară, în vederea determinării tipului de electrolit;

— analiză spectrală: spectre electronice, în vederea determinării stereochemiei probabile a combinațiilor sintetizate, a tipului de izomerie geometrică realizată și spectre de vibrație, pentru stabilirea modului de coordonare a liganzilor.

Partea experimentală

I. Sinteza și analiza combinațiilor

1. *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]Cl₂

La o soluție apoasă extrem de concentrată (pastă) de *trans*[CoEn₂Cl₂]Cl (0,25 g complex în 2 ml apă distilată) se adaugă 3-amino-1-propanol în exces (~1,5 ml MPA în apă (1 : 5)). Se obține o soluție de culoare roșu închis, din care prin adăugare de HCl concentrat (~1ml) și etanol (~5ml) se separă cristale roșii. Compusul este spălat cu etanol și uscat în exicator pe P₄O₁₀. Recrystalizarea complexului se face din apă. Calculat pentru CoC₇H₂₅N₅OCl₃: Co %, 16.36; Cl %, 29.52; N %, 11.65; Găsit: Co %, 16.10; Cl %, 29.15; N %, 11.89.

2. *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]Br₂

La o soluție apoasă concentrată de *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]Cl₂ (0,5 g complex în 2ml apă distilată) se adaugă o soluție apoasă saturată de KBr. Se separă imediat cristale roșu închis de *cis* bromură, care sînt recrystalizate dintr-o soluție apoasă saturată de KBr cu 3 ml alcool etilic. Compusul este spălat cu etanol și uscat în exicator pe P₄O₁₀. Calculat pentru CoC₇H₂₅N₅OClBr₂: Co %, 13.12; Cl %, 7.88; Br %, 35.58; N %, 9.35; Găsit: Co %, 12.90; Cl %, 7.31; Br %, 35.19; N %, 9.90.

3. *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]I₂

La amestecarea unei soluții apoase concentrate de *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]Cl₂ (0,5 g complex în 2 ml apă) cu o soluție saturată de KI se formează imediat cristale de culoare roșu închis, care sînt filtrate și spălate cu apă și etanol. Pentru a împiedica oxidarea în prezența aerului a iodurii complexe la iod elementar sau poliiodură, reacția de preparare a iodurii s-a executat în atmosferă inertă de bioxid de carbon. Recrystalizarea complexului se face din apă.

Calculat pentru CoC₇H₂₅N₅OClI₂: Co %, 10.85; Cl %, 6.53; I %, 46.72; N %, 7.73; Găsit: Co %, 10.57; Cl %, 6.40; I %, 46.53; N %, 7.50.

4. *cis* [CoEn₂(MPA)Cl](SCN)₂

La soluția apoasă concentrată de *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]Cl₂ se adaugă o soluție saturată de KSCN. Prin evaporare la aer în timp se obțin cristale de culoare roșu închis. Cristalele obținute se filtrează și se spală cu amestec de apă și etanol (1 : 1).

Calculat pentru CoC₇H₂₅N₅OCl(SCN)₂: Co %, 14.53; Cl %, 7.75; SCN %, 28.64; N %, 17.26; Găsit: Co %, 14.30; Cl %, 7.52%; SCN %, 29.10; N %, 16.95.

5. *cis* [CoEn₂(MPA)NO₂]Br₂ · H₂O

La 0,5 g *cis* [CoEn₂(MPA)Cl]Cl₂ se adaugă 5 ml soluție 1,25% NaOH. La soluția formată se adaugă HBr concentrat 70% până la pH ~ 3,5 și 0,12 g NaNO₂ (raport molar: Co : NaOH : HBr : NaNO₂ = 1 : 2 : 2 : 1). Amestecul de reacție se încălzește pe baia de apă la ~70°C timp de 2–3 minute, se răcește apoi brusc și se adaugă 0,4 g NaBr. Se formează un compus galben cristalin care este filtrat și spălat cu alcool metilic și uscat în aer.

Calculat pentru CoC₇H₂₅N₆O₃Br₂ · H₂O : Co%, 12,34 ; Br%, 33,45 ; N%, 17,58 ; H₂O%, 3,25

Găsit : Co%, 12,50 ; Br%, 33,15 ; N%, 17,90 ; H₂O%, 3,45.

6. *cis* [CoEn₂(MPA)NO₂]I₂

Se dizolvă 0,25 g *cis* [CoEn₂(MPA)NO₂]Br₂ · H₂O într-o cantitate minimă de apă la ~50°C și se adaugă o soluție saturată de KI. Se formează imediat cristale de culoare galbenă care se filtrează și se spală cu amestec de apă și alcool metilic (1 : 1). Cristalele sînt uscate în aer.

Calculat pentru CoC₇H₂₅N₆O₃I₂ : Co%, 10,64 ; I%, 45,83 ; N%, 15,16 ;

Găsit : Co%, 10,32 ; I%, 45,35 ; N%, 15,85.

7. *cis* [CoEn (MPA)NO₂](SCN)₂

Se dizolvă 0,25 g *cis* [CoEn₂(MPA)NO₂]Br₂ · H₂O într-o cantitate minimă de apă la ~50°C și se adaugă cristale de KSCN.

Se formează cristale de culoare galben închis, care se filtrează și se spală cu apă și apă + alcool metilic (1 : 1). Se usucă în aer.

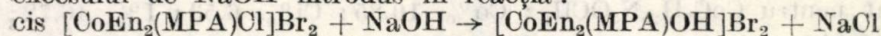
Calculat pentru : CoC₇H₂₅N₆O₃(SCN)₂ : Co%, 14,17 ; SCN%, 27,88 ; N%, 26,92 ;

Găsit : Co%, 13,95 ; SCN%, 27,30 ; N%, 27,50

Analiza chimică elementară

Cobaltul și clorul au fost determinate gravimetric [12].

Determinările de Br⁻, I⁻ și SCN⁻ (din sfera de ionizare a complexului) s-au făcut prin titrare potențimetrică cu AgNO₃ folosind electrozi de argint și calomel [13]. Clorul din sfera de coordinare a complexului a fost determinat de asemenea prin titrarea potențimetrică cu HNO₃ a excesului de NaOH introdus în reacția :



pentru a pune în libertate ionul de Cl⁻.

Azotul aminic a fost determinat prin metoda semimicrochimică Dumas [14].

II. Măsurători de conductivitate electrică moleculară

Formularea atribuită combinațiilor complexe studiate, în sensul stabilirii tipului de electrolit a fost confirmată de determinarea conductivităților lor electrice moleculare.

Datele obținute, prezentate în tabelul 1 confirmă natura de electrolit a acestor combinații.

zentat spectrul unei singure combinații, $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (spectrul 1). Același lucru se poate spune și despre combinațiile $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{NO}_2]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), dintre care în figura 1 s-a reprezentat numai spectrul combinației $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{NO}_2]\text{Br}_2$ (spectrul 2).

În figura 1 sînt reprezentate, pentru comparație, și spectrele de absorbție ale combinațiilor *cis* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (spectrul 3) și *trans* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (spectrul 4).

Din examinarea comparativă a acestor spectre se constată următoarele :

— în domeniul vizibil al spectrelor, absorbția complexilor obținuți nu depinde practic de natura anionului din sfera exterioară de coordinare ;

— spectrele de absorbție ale combinațiilor $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Cl}]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) sînt foarte apropiate de spectrul de absorbție al combinației *cis* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$, dar se diferențiază de acela al combinației *trans* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ [15, 16]. Aceasta vine în sprijinul formulării combinațiilor sintetizate de noi cu o configurație *cis* ; concluzia se sprijină de asemenea și pe afirmațiile conform cărora prin interacția *trans* $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ cu aminele primare se formează izomeri *cis*. [11].

— spectrele de absorbție ale combinațiilor $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{NO}_2]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) au o alură asemănătoare cu aceea a combinațiilor *cis* $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Cl}]\text{X}_2$, benzile din domeniul vizibil sînt însă deplasate spre lungimi de undă mai mici, în concordanță cu poziția relativă a liganzilor Cl și NO_2 în seria spectrochimică ;

— spectrele electronice în reflexie ale tuturor combinațiilor $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Y}]\text{X}_2$ pledează pentru o configurație octaedrică de tip spin maxim, ca fiind cea mai probabilă ; benzile care apar în spectrele acestor combinații pot fi atribuite astfel : — banda de la 360 nm (28.000 cm^{-1}), tranziției ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$; — banda de la 525 nm (19.050 cm^{-1}), tranziției de spin ${}^3\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$.

După cum era de așteptat, spectrele complexilor *cis* (care nu au centru de simetrie) sînt mai intense decît spectrul izomerilor *trans* corespunzători (la aceeași diluție), iar banda de energie mai joasă, care apare de obicei scindată în izomerul *trans*, nu apare niciodată în izomerii *cis* (scindarea teoretică în izomerul *trans* este de două ori mai mare decît în izomerul *cis*) [17, 18].

IV. Spectre de vibrație

Pentru a aduce date suplimentare referitoare la stereochemia combinațiilor studiate, în special la modul de coordinare al ligandului 3-amino-1-propanol (moleculă neutră sau anion mono sau bidentat) ca și la comportarea unor anioni (coordinați sau în sfera de ionizare) au fost înregistrate spectrele IR ale acestor combinații.

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt, pe de o parte, acelea pentru care absorbția este atribuită vibrațiilor de valență și de deformare $\text{O}-\text{H}$ (ν_{OH} și δ_{OH}), vibrațiilor de valență $\text{C}-\text{O}$ (ν_{CO}) ale ligandului 3-amino-1-propanol, iar pe de altă parte acelea pentru care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale anionilor. Din

Tabelul 2

Frecvențele IR caracteristice ale combinațiilor studiate și atribuirile lor probabile*)

Combinația	ν_{OH}	ν_{asNH}	ν_{sNH}	δ_{NH_2}	ν_{CO}	ν_{CN} , ν_{CS} , δ_{NCS}	ν_{asNO} , ν_{sNO} , δ_{ONO}
$H_2N-(CH_2)_3-OH = MPA$	3450 i, l	3290 i, l	3190 i, l	1615 m, l	1055 i, a	—	—
$H_2N-(CH_2)_2-NH_2 = En$	—	3310 s, a	—	1620 m, l	—	—	—
<i>cis</i> -[CoEn ₂ (MPA)Cl]Cl ₂	3450 m, l	3220 m, a	3115 m, a	1570 m, a	1050 m	—	—
<i>cis</i> -[CoEn ₂ (MPA)Cl](SCN) ₂	3450 m, l	3210 m, a	3100 m, a	1575 m, a	1055 m, a	2050 745 470 (SCNionic) 485	—
<i>cis</i> -[CoEn ₂ (MPA)NO ₂]Br ₂ ·H ₂ O	3445 m, l 3320 m, l benzi H ₂ O de cristalizare	3200 m, a	3110 m, a	benzi H ₂ O cristaliz.	1050 m, a	—	1330 1425 1290 825 1250
<i>cis</i> -[CoEn ₂ (MPA)NO ₂](SCN) ₂	3450 m, l	3210 m, a	3100 m, a	1560 m, a	1050 m, a	2050 740 470 (SCN ionic) 485	845 1450 1330 830

*) i — bandă intensă; a — bandă ascuțită
m — bandă medie; l — bandă largă

păcate, absorbția atribuită vibrațiilor de valență și de deformare N—H (ν_{asNH} , ν_{SNH} și δ_{NH_2}) ale ligandului 3-amino-1-propanol (care ar putea să aducă de asemenea informații prețioase referitoare la coordinarea aminoalcoolului) este mascată foarte probabil de vibrația N—H caracteristică etilendiaminei coordonate [19—21].

Pentru o atribuire cât mai corectă a spectrelor IR ale combinațiilor complexe studiate s-au înregistrat și spectrele liganzilor liberi (3-amino-1-propanol și etilendiamină). În spectrul 3-amino-1-propanolului, frecvența vibrației de valență O—H (ν_{OH}) apare în domeniul $3500 - 4300 \text{ cm}^{-1}$. Comparată cu frecvența vibrației de valență ν_{OH} din alcooli primari ($3650 - 3590 \text{ cm}^{-1}$), această valoare indică prezența în aminoalcool a legăturilor de hidrogen inter și intramoleculare.

Din examinarea spectrelor IR ale combinațiilor studiate (tabel 2) se desprind următoarele:

- deplasarea frecvențelor atribuite modurilor de vibrație ale grupării amino (ν_{asNH} , ν_{SNH} și δ_{NH_2}) spre valori mai mici, în toate combinațiile studiate, față de aceea din liganzii liberi, poate fi interpretată ca o dovadă a coordinării nu numai a etilendiaminei, dar și a aminoalcoolului, prin intermediul azotului;

- în spectrele tuturor combinațiilor studiate, banda de absorbție atribuită vibrației de valență O—H, ν_{OH} apare în același domeniu ca și pentru ligandul liber (3-amino-1-propanol) și anume la 3450 cm^{-1} , ceea ce indică încă odată prezența 3-amino-1-propanolului ca ligand neutru, monodentat, coordonat numai prin intermediul grupării amino;

- în spectrele combinațiilor $[\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{NO}_2] \text{X}_2$ apar benzi caracteristice grupării NO_2 (ν_{as} , ν_{s} și δ_{ONO}) coordonate;

- benzile care apar în domeniile în care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale anionului SCN^- indică prezența acestuia ca specie necoordinată în ambele tipuri de combinații complexe. [23]. Spectrele IR pot aduce de asemenea informații referitoare la configurația geometrică a combinațiilor complexe studiate. Literatura arată că cel mai potrivit domeniu care poate aduce indicații în acest sens, este acela atribuit modului de vibrație „rocking” ale grupării CH_2 . Prezența a două benzi de absorbție în această regiune indică o configurație *cis* a complexelor studiate.

Tehnici de lucru

Măsurătorile de conductivitate electrică moleculară au fost efectuate la un conductometru Radelkis, cu constanta celulei $k = 0,92$, folosind soluții 10^{-3} M în dimetilformamidă, la o temperatură de 25°C .

Atribuirea tipului de electrolit s-a făcut pe baza indicațiilor existente în literatură referitoare la metodele de determinare a tipului de electrolit în soluții de dimetilformamidă [24].

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru Carl Zeiss Jena VSU 2G, iar ca material de referință, oxid de magneziu.

Spectrele de vibrație au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer. Determinările s-au efectuat în pastilă de bromură de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. L. N. Arzamanskova, A. P. Purmal, Zhur. Fiz. Khim., 45, 185 (1971).
2. R. D. Korpuseva, L. A. Nikolaev, Kinetika i Kataliz., 1960, 244.
3. T. C. Whitner, U.S. 2, 733, 975, Feb. 7, 1956; Chem. Abstr., 50, 10,421 d (1956).
4. B. Kirson, L. Barsily, Bull. Soc. Chim. France, 1959, 1926.
5. H. Ojima, K. Sone, Z. anorg. Chem., 309, 110 (1961).
6. M. Brezeanu, I. Jitaru, Rev. Roumaine Chim., 18, 2039 (1973).
7. M. Brezeanu, I. Jitaru, Rev. Roumaine Chim., 22, 371 (1977).
8. I. Jitaru, M. Brezeanu, Rev. Roumaine Chim., 23, 559 (1978).
9. M. Brezeanu, I. Jitaru, Rev. Roumaine Chim., 23, 909 (1978).
10. I. C. Bailar, L. B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc., 67, 171 (1945).
11. V. V. Udovenko, L. G. Reiter, Zhurn. Neorg. Khim., 15, 1866 (1970).
12. C. Macarovici, „Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie”, Editura Tehnică, București, 1959, p. 160.
13. V. V. Udovenko, L. G. Reiter, Zhurn. Neorg. Khim., 15, 1860 (1970).
14. F. Albert, C. Greff, „Analiza chimică organică”, Editura Tehnică, București, 1962, p. 88.
15. A. V. Ablov, M. F. Fillipov, Zh. Neorg. Khim., 2, 42 (1957).
16. V. D. Panasiuc, L. G. Reiter, Zh. Neorg. Khim., 12, 2434 (1967).
17. A. B. P. Lever, „Inorganic Electronic Spectroscopy”, Academic Press, New-York, 1968, p. 309.
18. F. A. Cotton, M. D. Meyers, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5023 (1960).
19. D. B. Powell, J. Chem. Soc., 1959, 791.
20. D. B. Powell, N. Sheppard, J. Chem. Soc., 1961, 1112.
21. L. J. Bellamy, „Infrared spectra of complex Molecules, Academic Press, London-New-York, 1958, p. 108.
22. H. Elliott, B. J. Hatway, R. C. Slade, Inorg. Chem., 5, 669 (1966).
23. K. Nakamoto, „Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Academic Press, London, New York, 1963, p. 159, 163.
24. J. V. Quagliano, J. Fijita, D. J. Phillips, S. Y. Tyree, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3370 (1961).

**Co (III) Coordination Compounds with
Ethylenediamine and 3 - amino - 1 - propanol**

A series of new Co(III) complex compounds with two different ligands (ethylenediamine and 3-amino-1-propanol) have obtained; they are of the following general type: $\text{cis} [\text{CoEn}_2(\text{MPA})\text{Cl}]\text{X}_2$ where $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$, $\text{En}=\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ and $\text{MPA}=\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$.

These compounds were characterized by elemental chemical analysis, conductivity measurements, electronic and vibrational spectra. On the base of the data obtained attempts were made to establish the most probable stereochemistry of the compounds studied.

C.Z. : 669.046.584 :669.75

STUDIUL MICROSCOPIC A ZGURILOR STIBIOASE REZULTATE LA PRELUCRAREA NĂMOLURILOR ANODICE DE LA ELECTROLIZA PLUMBULUI

RODICA APOSTOLESKU *

Studiul microscopic a pus în evidență componenți mineralogici caracteristici : valentinit, senarmontit, soluție solidă cu arsenolit, masicot, bismit, compus binar Na_3Sb și $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$. S-a stabilit temperatura de formare de peste 650°C . caracteristic modificărilor de temperatură ridicată, și corespunzătoare temperaturilor atinse în procesul de obținere a acestor zguri.

Prin prelucrarea concentratelor de plumb pe cale pirometalurgică, stibiul conținut se repartizează în diferite produse de prelucrare ; astfel circa 25 % din stibiu apare în prafurile volatile de la aglomerare și topire.

Concentratele de plumb din țara noastră au un conținut apreciabil de stibiu, iar la prelucrarea lor, se regăsește în cea mai mare parte în scoarțele plumboase.

Stibiul conținut în plumbul brut, trece integral în nămolul anodic, de unde se poate recupera cu randament mare.

Plecînd de la zgurile stibioase, rezultate la prelucrarea nămolurilor anodice în amestec cu prafurile volatile de la sistemele de defiltrare, conduc la obținerea de stibiu metalic.

Se constată că în zgurile stibioase, conținutul de stibiu variază în funcție de conținuturile inițiale de stibiu din concentratele de plumb și zinc și de repartizarea stibiului în produsele obținute.

Pe bază de calcul se apreciază că pentru obținerea unor randamente bune de extracție, conținuturile trebuie să fie : $\text{Sb} = 40,9\%$; $\text{Pb} = 6,1\%$; $\text{Bi} = 0,6\%$.

Abaterile de la aceste conținuturi conduc la schimbarea randamentelor de extracție. În acest sens s-au făcut analize chimice și mineralogice, cu scopul de a pune în evidență componenții din aceste zguri stibioase. În tabelul 1 se dau analizele chimice reprezentative.

Tabelul 1

Pb	Bi	Cu	Sb	MgO	SiO ₂	Fe	Au	Ag	Na ₂ O	S	As	Rest
%	%	%	%	%	%	%	g/t	g/t	%	%	%	
21,5	0,35	0,2	48,25	0,2	6,32	4,7	3	200	6	lipsă	0,5	oxigen

Manuscris predat redacției la data de 8 iunie 1980

* Conf. dr. ing. ; Catedra Metalurgia metalelor neferoase

Temperatura de topire a fost de 850—900°C. După reducere cu cărbune, temperatura atingând 950—1050°C, analizele chimice au dat rezultatele din tabelul 2

Tabelul 2

Pb %	Bi %	Cu %	Sb %	MgO %	SiO ₂ %	Fe %	As %	Au g/t	Ag g/t
7—10	0,2—0,3	0,1—0,2	35—45	3—4	8—10	5—8	0,5	3	300

Analiza microscopică a zgurii stibioase a pus în evidență compuși binari ai principalelor metale, stibiu, bismut, plumb, arsen.

1. Stibiul se găsește în zgură ca metal alb argintiu, cu luciu puternic, sub formă de cristale mici Fig. 1 ; 2 ; 3, ca picături fig. 4 ; 5 și ca dendrite fig. 4. De asemenea stibiul apare și sub formă de compuși, ca :

a. *Valentinit* (Sb_2O_3) modificare rombică de temperatură înaltă, de culoare roșie, cristale acciculare dispuse în evantai, sau în buchete ; în secțiuni subțiri fig. 6 ; 7 și secțiuni lustruite fig. 1 ; 2 ; 3.



Fig. 1. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită ; mărire 160 X. Valentinit, Sb metalic, aliaj Na_3Sb

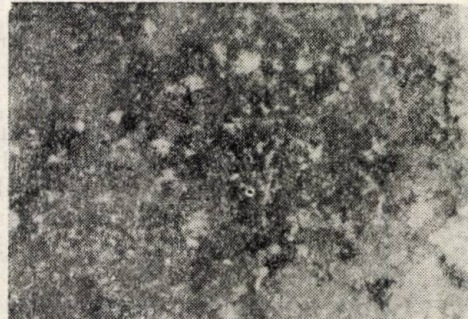


Fig. 2. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită ; mărire 160 X. Valentinit, dendrite de Sb metalic



Fig. 3. Micrografia zgurii stibioase, secțiune subțire ; mărire 100X. Valentinit, Sb metalic, senarmonit, bismut, arsenolit

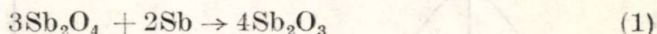


Fig. 4. Micrografia zgurii stibioase, secțiune subțire ; mărire 100 X. Valentinit, Sb metalic, arsenolit

b. *Senarmonit* (Sb_2O_3) modificarea cubică de temperatură joasă ; el este adesea cristalizat în soluție solidă cu *arsenolitul* (As_2O_3), fiind compuși de culoare roșietică fig. 3 ; 8.

Sb_2O_3 la temperaturi mai ridicate de 400°C , trece în Sb_2O_4 sau $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$.

Sb_2O_4 la temperatura cuprinsă între $950^\circ - 1000^\circ\text{C}$, în prezența stibiului metalic se transformă după reacția



În prezența Na_2CO_3 , compușii de stibiu pot forma diferite săruri care trec în zgură.

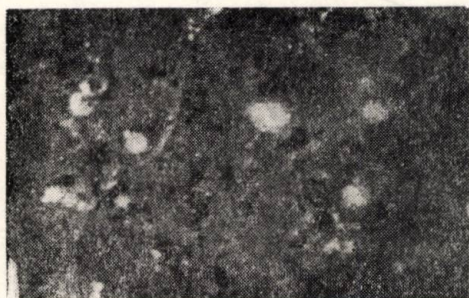


Fig. 5. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită; mărire 160 X. Sb metalic picături și dendrite



Fig. 6. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită; mărire 160 X. Valentinit, bismut, aliaj Na_3Sb , arsenolit



Fig. 7. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită, mărire 160 X. Valentinit



Fig. 8. Micrografia zgurii stibioase, secțiune subțire; mărire 100 X. Valentinit, Sb metalic, senarmontit, arsenolit

Diagrama din fig. 9 pune în evidență compușii binari Sb—Na. La temperatura de 856°C , apare compusul Na_3Sb , hexagonal. La microscop a fost identificat compusul Na_3Sb fig. 6; 1, stabilind astfel o temperatură de formare de 900°C .

2. Arsenul poate apare legat și de Stibiu ca aliaj As—Sb, conform diagramei de echilibru din fig. 10. La microscop s-a identificat o soluție solidă de tip $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ cubică, cu temperaturi de transformare 605°C , cu structuri de concreștere de desamestec, de cristale de Sb și As fig. 11.

3. Plumbul apare în zgură sub formă de PbO , cu temperatura de 886°C , vezi diagrama din fig. 12.

Plumbul există ca două modificații, una roșie și alta galbenă. Punctul de transformare stabilit de diferiți cercetători variază între $486 - 587^\circ\text{C}$.

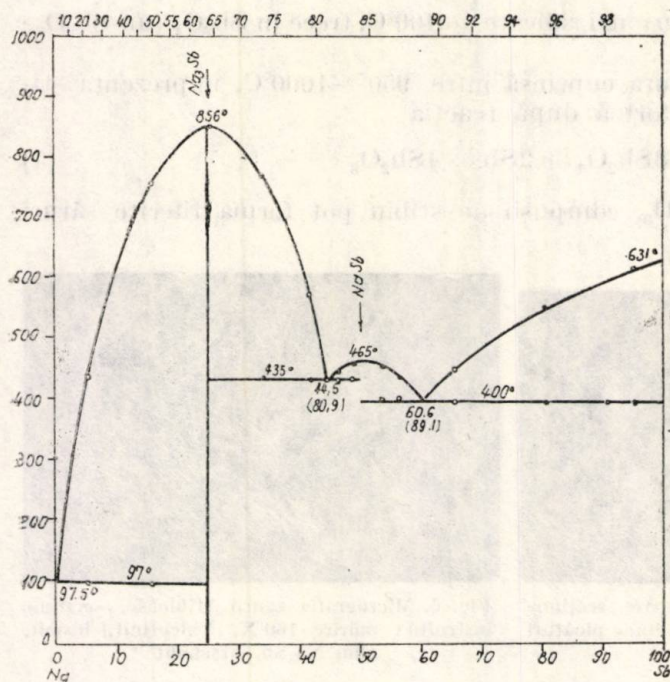


Fig. 9. Diagrama de echilibru Sb—Na

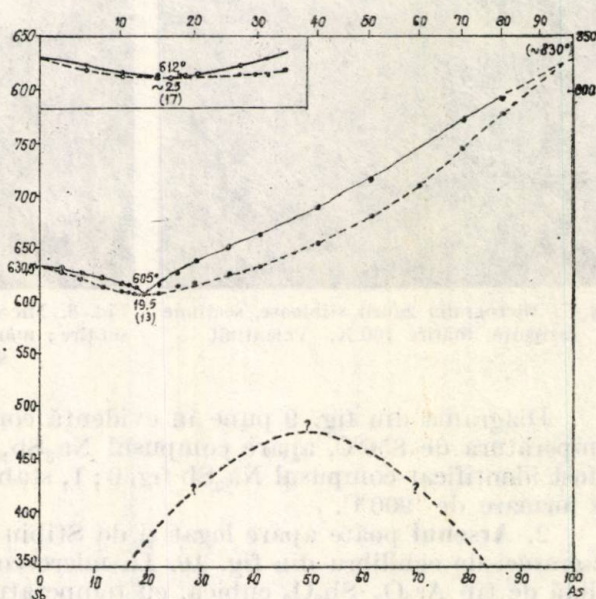


Fig. 10. Diagrama de echilibru As—Sb

Structural PbO are o aranjare omogenă redusă și apare pentru un conținut de 50—52,4 % O. Modificarea de PbO — *Litargit*, este patratică; cea denumită — *Masicot*, este rombică și de culoare galbenă. Microscopic s-au determinat cristale de masicotit galbene, fig. 13.

Fig. 11. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită; mărire 160 X. Aliaj As—Sb cubic, structuri de dezamestec, Cu metalic

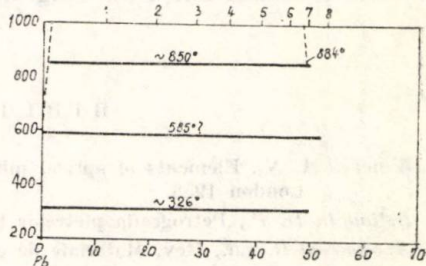
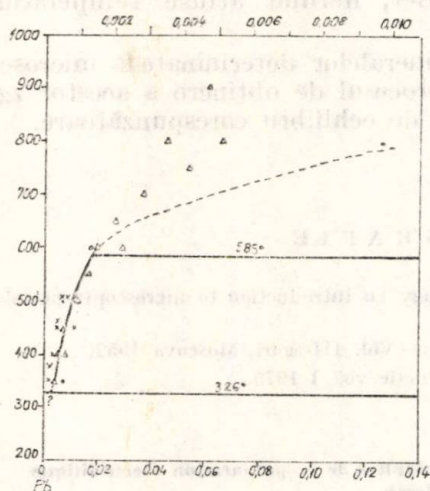


Fig. 12. Diagrama de echilibru Pb—O



Fig. 13. Micrografia zgurii stibioase, secțiune lustruită; mărire 160 X. Aliaj As—Sb, litargit, masicotit, senarmontit

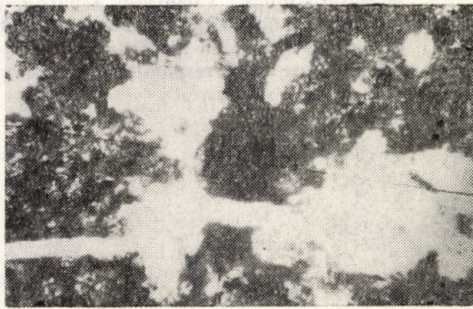


Fig. 14. Micrografia zgurii stibioase, secțiune subțire; mărire 100 X. Cu metalic, bismit, arsenolit.

4. Bismutul apare în cantitate redusă. Microscopic bismutul prezintă cristale ușor alungite de culoare verzuie, denumite *Bismit* (Bi_2O_3). Cristalizează în monoclinic, cu temperatura de topire de 704°C (fig. 14).

Metalele aur și argint se găsesc în stare metalică, înglobate în picăturile de plumb metalic.

Cuprul apare ca picături metalice de culoare roșietică de bronz cu strălucire, identificat în secțiuni lustruite fig. 14 și în secțiuni subțiri fig. 14.

În concluzie, studiul microscopic a determinat o serie de compuși oxidici și aliaje bimetalice pe bază de stibiu, precum și stibiu metalic. Nu s-au semnalat sulfuri și sulfosăruri.

Compușii determinați au arătat temperaturi de formare a acestor compuși de peste 650°C, că deci modificările sînt de temperatură ridicată.

Stibiul apare în special sub formă de Sb_2O_3 -valentinit- și stibiu metalic. Mai apar aliaje bimetalice de tip As-Sb și Na_3Sb .

Plumbul apare sub forma de compuși oxidici de plumb-masicot.

Nu s-au identificat silicați de fier, nefiind atinse temperaturile caracteristice formării acestora.

Temperaturile de formare ale mineralelor determinate la microscop, corespund temperaturilor atinse în procesul de obținere a acestor zguri și sînt în concordanță cu diagramele de echilibru corespunzătoare.

B I B L I O G R A F I E

1. *Winchell A. N.*, Elements of optical mineralogy an introduction to microscopic petrology. London 1958.
2. *Beliankin D. P.*, Petrografia pietrelor tehnice—Vol. III-zguri, Moscova 1952.
3. *Apostolescu R. ș.a.*, Rev. Materiale de construcție vol. I 1975.

L'étude microscopique des scories stibiés résultats de la préparation électrolytique du plomb

L'étude microscopique a mis en évidence les composants minéralogiques caractéristiques : valentinit, senarmontit, solution solide avec arsenolit, masicot, bismut, un composant binaire Na_3Sb et $As_2O_3 \cdot Sb_2O_3$. On a établi la température de formation à 650°C, qui est caractéristique aux modifications de haute température est correspondante aux températures atteintes dans le processus d'obtenir de tels scories.

C.Z.: 669.13 :536.4

COMPORTAREA LA ȘOC TERMIC A FONTELOR CU GRAFIT LAMELAR ȘI NODULAR

I. RIPOȘAN, M. CHIȘAMERA, F. KELEMEN

În cadrul lucrării sînt prezentate particularitățile apariției și dezvoltării microfisurilor, în condiții de șoc termic, în cazul fontelor cu grafit lamelar și nodular.

Fontele cu grafit nodular, nealiat, au o rezistență mai mare la șoc termic, prezentînd un factor de sensibilitate la fisurare de 0,15—0,25, în comparație cu 0,8—1,3 la fontele cu grafit lamelar.

În momentul apariției primei fisuri vizibile cu ochiul liber, la fontele cu cu grafit nodular numărul de cicluri încălzire-răcire este de 120—140, respectiv de 2—3 ori mai mare decît la cele cu grafit lamelar, în timp ce lungimea totală a microfisurilor este de 20—30 mm, respectiv de 1,5—2,0 ori mai mică.

Factorii care influențează rezistența la șoc termic

Pieseile din fontă care lucrează în condiții de variații bruște de temperatură (lingotiere, forme pentru obiecte din sticlă, etc) pot fi scoase din exploatare din mai multe cauze: deformare, rețea de arsuri, fisuri, oxidare etc.

Cauza principală a unor rezistențe scăzute în condiții de șoc termic o constituie tensiunile apărute în procesul de încălzire și răcire repetată a fontelor.

Nivelul tensiunilor apărute în aceste condiții poate fi calculat cu relația (1):

$$\sigma = \frac{E \cdot a \cdot \Delta T \cdot S}{1 - \nu} \quad (1)$$

în care: E este modulul de elasticitate;

a — coeficient de dilatare termică;

ΔT — diferența de temperatură la care este supusă fonta;

S — factor de formă;

ν — numărul lui Poisson.

Rezultă deci că valoarea tensiunilor depinde în mare măsură de modulul de elasticitate, coeficientul de dilatare termică, diferența de temperatură

Manuscris predat redacției la data de 6 iunie 1980.

* Șef lucrări dr. ing.; Asist. ing., Catedra Turnătorie-forjă; Ing. C. S. Galați

a ciclului (T încălzire — T răcire), precum și de anumite caracteristici de formă a piesei solicitate la șoc termic. Tensiunile apărute vor conduce la apariția unor microfisuri, prin dezvoltarea cărora se ajunge la fisurarea (crăparea) pieselor.

Amorsarea și dezvoltarea microfisurilor depinde însă nu numai de nivelul tensiunilor, dar și de rezistența fontei în condiții de șoc (rezistență și alungire), precum și de capacitatea acesteia de a asigura transferul de căldură (conductibilitate termică).

Luând în considerare principalii factori care influențează rezistența la șoc termic a fontelor, poate fi scrisă următoarea dependență :

$$RST = f\left(\frac{R, A, \lambda}{E, a, \Delta T}\right), \quad (2)$$

în care : RST este rezistența la șoc termic;

R — rezistența de rupere la tracțiune;

A — alungirea fontelor la tracțiune;

λ — conductibilitatea termică a fontei.

Pentru îmbunătățirea rezistenței împotriva fisurării și deformării în condiții de șoc termic este deci necesară creșterea proprietăților de rezistență și scăderea nivelului tensiunilor, în principal prin micșorarea coeficientului de dilatare termică și a modulului de elasticitate.

Valorile factorilor principali care influențează comportarea la șoc termic a fontelor cu grafit lamelar și nodular, cu structură ferito-perlitică, sint prezentate în tabelul 1. [3].

Coeficientul de dilatare termică (α) a fontelor ferito-perlitice, cu diferite forme de grafit, nu prezintă variații sensibile de la o fontă la alta.

Tabelul 1

Caracteristici care influențează rezistența la șoc termic a fontei

Tipul fontei	Grad de saturație în carbon S_c	Masa metalică de bază	Rezistența la tracțiune $R, N/mm^2$	Alungire $A, \%$	Conductibilitate termică $\lambda, W/mK$	Modul elasticitate $E, N/mm^2$	Coeficient dilatare termică $\alpha, \times 10^{-6} m/m.K.$
Fc	0,9—1,05	F+(P)	100—300	max. 0,5	50—67	70—110000	11—12
Fgn	0,9—1,1	F+(P)	350—500	5—15	25—42	165—185000	11,3—13

Modulul de elasticitate al fontei cu grafit lamelar este însă mult mai scăzut decât al celor cu grafit nodular și variază în limite largi, în funcție de cantitatea și caracteristicile grafitului. Pentru fontele cu grafit lamelar, utilizate la turnarea pieselor ce lucrează în condiții de șoc termic (v. tab. 1), valoarea modulului de elasticitate poate fi calculată cu relațiile :

$$E = 319.350 - 49.980.C - 14.360. Si \quad [N/mm^2] \quad (3)$$

$$E = 25.790 + 124. R + 324. HB \quad [N/mm^2] \quad (4)$$

Rezultă deci că modulul de elasticitate crește odată cu rezistența la tracțiune a fontei, nefiind posibilă realizarea unor fonte de înaltă rezistență și cu un modul scăzut. Îmbunătățirea rezistenței la tracțiune, cu o creștere mai scăzută a modulului de elasticitate și fără să aibă loc înrăutățirea conductibilității termice se realizează prin aliere, în special cu molibden.

În cazul fontei cu grafit nodular, cantitatea de grafit influențează doar în mică măsură rezistența și modulul de elasticitate care la aceste fonte este cuprins în limite mai strânse.

Conductibilitatea termică a fontelor depinde în principal de cantitatea și forma grafitului.

În cazul grafitului lamelar, pinacoizii bazali ai cristalitelor au bazele paralele cu direcția lungimii lamelelor și în felul acesta se realizează un flux intens de căldură. La nodurile de grafit, pinacoizii bazali sînt situați perpendicular pe raza nodului și din acest motiv fluxul de căldură este frinat. În plus, lamelele de grafit au o suprafață de contact mai mare cu masa metalică. Din această cauză, fontele cu grafit lamelar posedă o conductibilitate termică superioară fontelor cu grafit nodular (v. tab. 1).

Alierea, în principal cu siliciu, micșorează conductibilitatea termică, în mai mare măsură la fontele cu grafit nodular decît lamelar (tabelul 2).

Tabelul 2

Influența siliciului asupra conductibilității termice a fontei

Tipul fontei	λ , în W/m.K, pentru conținut de siliciu (%) de :				
	1	2	3	4	5
Fc	56	48	44	42	40
Fgn	42	35	28	25	20

Comparînd fontele cu grafit lamelar și nodular, din punct de vedere al caracteristicilor ce determină rezistența la șoc termic se constată că la ambele tipuri de fontă există avantaje (+) și dezavantaje (-):

— fontele cu grafit lamelar posedă conductibilitate termică ridicată și modul de elasticitate scăzut (+) dar au rezistențe mecanice și alungiri scăzute (-);

— fontele cu grafit nodular sînt caracterizate prin rezistență și alungire ridicată (+), dar posedă conductibilitate termică mai mică și un modul de elasticitate mai ridicat (-).

Avînd în vedere faptul că rezistența la șoc termic este determinată de un complex de factori, iar cele două tipuri de fontă acționează diferit din acest punct de vedere, în cadrul lucrării a fost urmărită punerea în evidență a particularităților de amorsare a microfiiurilor și de apariție a fisurilor în fontele cu grafit lamelar și nodular.

Condiții de experimentare

Încercările la șoc termic a fontelor au fost efectuate pe probe cu dimensiunile $\varnothing 20 \times 5$ mm, care au fost supuse unor încălziri și răciri repetate.

Încălzirea a avut loc într-un cuptor electric cu bare de silită, la temperatura de 900°C (cuptor), timp de 50 secunde, iar răcirea în apă (20°C), timp de 20 secunde. Instalația utilizată este prevăzută cu un înregistrator automat al numărului de cicluri încălzire-răcire (durata unui ciclu — 70 secunde).

Rezistența la șoc termic este exprimată prin lungimea totală a microfisurilor și prin numărul de cicluri încălzire-răcire, până la apariția microfisurilor și a primei fisuri, vizibilă cu ochiul liber. Lungimea microfisurilor a fost determinată cu ajutorul lupei, la o mărire de 5 : 1. La sollicitări de șoc termic au fost supuse fonte cenușii, cu grafit lamelar și fonte cu grafit nodular, utilizate la turnarea lingotierelor.

Fonte cu grafit lamelar

Compoziția chimică a fontelor cenușii, cu grafit lamelar, utilizate la experimentări, este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

Compoziția chimică a fontelor cenușii cu grafit lamelar

Nr. crt.	Compoziția chimică, %					Grad de saturație în carbon, S_c
	C	Si	Mn	P	S	
1	3,55	1,29	0,97	0,12	0,045	0,93
2	3,58	1,42	0,90	0,16	0,042	0,95
3	3,53	1,47	0,87	0,13	0,044	0,943
4	3,50	1,54	0,90	0,13	0,040	0,94
5	3,40	1,56	0,70	0,10	0,042	0,92
6	3,41	1,63	0,66	0,13	0,040	0,92
7	3,55	1,65	0,76	0,13	0,050	0,96
8	3,50	1,66	0,70	0,11	0,046	0,95
9	3,40	1,66	0,76	0,13	0,045	0,92
10	3,44	1,80	0,80	0,12	0,043	0,94
11	3,46	1,85	0,82	0,10	0,044	0,95

Fontele fac parte din domeniul hipoeutectic ($S_c = 0,92 - 0,96$), prezentind un conținut de carbon în limitele 3,4 — 3,6%, în timp ce siliciul variază între 1,2 și 1,85%. Celelalte elemente ale compoziției chimice de bază se încadrează în limitele : 0,7 — 0,9% Mn, 0,10 — 0,16% P și 0,04 — 0,05% S.

Într-o primă serie de experimentări, a fost urmărită inițierea și dezvoltarea fisurilor, în timpul sollicitărilor la șoc termic.

Amorsele de fisurare apar de regulă la vîrfurile separărilor de grafit, în întreg volumul probei, neexistînd diferențieri evidente în ceea ce privește apariția microfisurilor între zonele centrale și marginale ale acesteia [2—4].

La creșterea numărului de cicluri încălzire-răcire, se realizează o extindere a microfisurilor inițiale, lungimea cărora crește, ajungîndu-se în cazul unor fonte, la apariția unei rețele de microfisuri (Tabelul 4).

Tabelul 4

Caracteristicile apariției microfisurilor în probele de fontă cenușie

Nr. fontă	Compoziția chimică			Număr cicluri la care apar fisuri		Lungimea totală microfisuri, în momentul în care sînt vizibile cu ochiul liber, mm	Lungimea totală fisuri, raportată la numărul de cicluri, F, mm/cicluri	Tendința de formare a rețelei de microfisuri
	%C	%Si	Sc	Vizibile la mărirea (5 : 1)	Vizibile cu ochiul liber			
1	3,55	1,29	0,93	37	55	48,7	0,885	Rețea
2	3,58	1,42	0,95	20	49	48	0,979	—
3	3,53	1,47	0,943	27	66	59,5	0,901	—
4	3,5	1,54	0,94	20	40	38,3	0,957	—
5	3,4	1,56	0,92	20	40	32,8	0,820	Rețea
6	3,41	1,63	0,92	36	69	62,5	0,905	Rețea
7	3,55	1,65	0,96	20	40	51	1,27	Rețea (tendință scăzută)
8	3,5	1,66	0,95	20	40	39,1	0,997	—
9	3,4	1,66	0,92	20	40	10,2	0,255	—
10	3,44	1,8	0,94	20	40	55,2	1,38	Rețea
11	3,46	1,85	0,95	32	59	49,5	0,839	—

În figura 1 este prezentată extinderea microfisurilor, în timpul solicitărilor la șoc termic. Primele amorse de fisuri apar după 10—15 cicluri de încălzire-răcire, astfel că la 20 de cicluri, respectiv 24 minute de solicitare, lungimea totală a acestora nu depășește 20 mm. Solicitarea în continuare a fontelor determină obținerea, după 40 de cicluri, a unei lungimi totale de microfisuri de pînă la 50 mm.

Lungimea totală a microfisurilor depinde în mare măsură de valoarea gradului de saturație în carbon a fontei (fig. 1).

Durata de solicitare, la care apar fisuri vizibile la mărirea 5 : 1 sau cu ochiul liber, depinde de asemenea, de gradul de saturație în carbon.

Timpul de solicitare, la care sînt puse în evidență microfisuri, la mărirea (5 : 1), este doar într-o mică măsură influențat de valoarea lui S_c . Se poate totuși remarca faptul că la creșterea gradului de saturație în carbon, fontele sînt mai sensibile la apariția microfisurilor.

La fontele cenușii, cu gradul de saturație în carbon scăzut ($S_c < 0,93$), primele fisuri vizibile cu ochiul liber, apar după 57—64 minute de solicitare, în timp

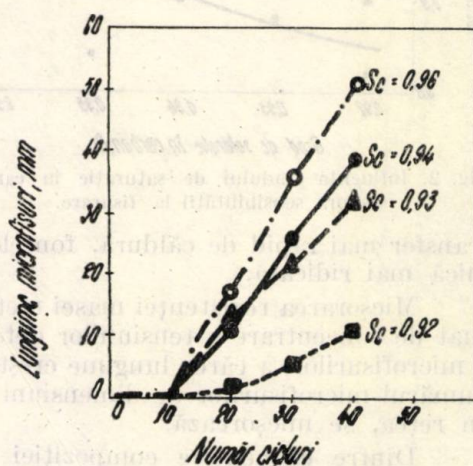


Fig. 1. Extinderea microfisurilor, la fonta cu grafit lamelar

ce la valori ridicate pentru S_c ($>0,95$) acest timp este de 47—57 minute.

Raportind lungimea totală a microfisurilor, la numărul de cicluri la care apare prima fisură, vizibilă cu ochiul liber, se obține factorul F (mm/ciclu), a cărui valoare evidențiază comportarea fontei la șoc termic.

$$F = \frac{L_{tot}}{Nc} \text{ [mm/ciclu]} \quad (5)$$

în care: L_{tot} este lungimea totală a microfisurilor, în momentul apariției primei fisuri, vizibilă la mărire 1:1;

Nc — numărul de cicluri încălzire-răcire în acest moment.

Creșterea gradului de saturație în carbon a fontei determină mărirea valorii factorului F (figura 2), deci și sensibilitatea la șoc termic. Astfel, în cazul unor valori scăzute pentru gradul de saturație în carbon ($S_c < 0,93$), factorul F nu depășește 0,9, în timp ce la $S_c > 0,95$, $F > 0,95$ obținându-se și valori foarte mari ($F = 1,27$, fonta 7).

Tendința de unire a microfisurilor în rețele (continue sau discontinue) variază atît pe grosimea de perete, cît și funcție de compoziția fontei.

Astfel, în momentul apariției primei fisuri, vizibilă cu ochiul liber, nici o probă nu prezintă rețea de microfisuri la margine, aceasta accentuându-se însă spre centrul probei. Rezultă deci că în centrul pereților pieselor din fontă, supuse la încălziri și răcirii repetate, se pot forma rețele de microfisuri, care vor conduce la fisurare.

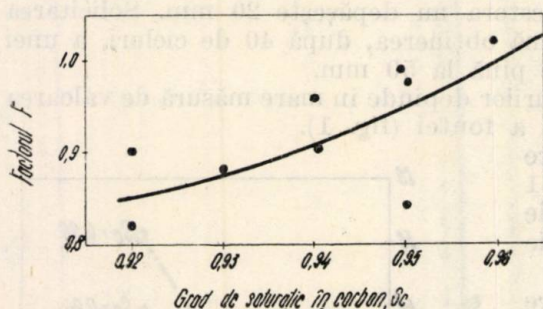


Fig. 2. Influența gradului de saturație în carbon asupra sensibilității la fisurare.

transfer mai rapid de căldură, fontele posedind o conductibilitate termică mai ridicată.

Micșorarea rezistenței masei metalice, datorită unui efort mai accentuat de concentrare a tensiunilor determină însă o dezvoltare mai rapidă a microfisurilor, a căror lungime crește. În acest mod, în structura fontei, numărul microfisurilor de dimensiuni mai mici, cu tendință de dispunere în rețea, se micșorează.

Dintre elementele compoziției chimice de bază a fontei, siliciul influențează într-o anumită măsură comportarea la șoc termic. Astfel, creșterea conținutului de siliciu a fontei cu grafit lamelar, la care carbonul

Fontele cenușii, cu grad de saturație în carbon scăzut sînt mai sensibile la formarea de rețele de microfisuri, chiar dacă la aceste fonte fisurarea are loc după o durată mai mare de solicitare.

În cazul fontelor cu grad de saturație în carbon mai ridicat, structura conține o cantitate mai mare de grafit, cu dimensiuni mai mari, realizîndu-se în acest mod un

este cuprins în limitele 3,4—3,6 %, determină micșorarea numărului de cicluri, la care apare prima fisură, vizibilă cu ochiul liber (fig. 3).

Fontele cu un conținut de siliciu de 1,2—1,5 % rezistă 50—70 cicluri, până la fisurare, în timp ce la 1,7—2,0 %. Si, această rezistență nu depășește practic 45 de cicluri încălzire-răcire.

Durata solicitării, până la apariția primelor microfisuri, vizibile la o mărire de 5:1, nu este practic influențată de conținutul de siliciu (fig. 3). Rezultă deci că inițierea microfisurilor are loc în condiții apropiate, dar creșterea conținutului de siliciu determină o extindere mai rapidă a acestora, ceea ce determină fisurarea piesei. Acest lucru poate fi determinat de scăderea conductibilității termice a fontei, datorită creșterii gradului de aliere cu siliciu a feritei (v. tab. 2).

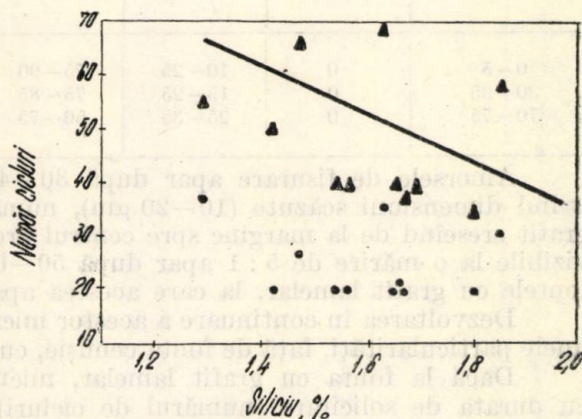


Fig. 3 Influența siliciului asupra rezistenței la șoc termic a fontelor cu grafit lamelar (... microfisuri vizibile la mărire 5:1; ▲▲▲ microfisuri vizibile la o mărire 1:1).

Fonte cu grafit nodular

Fontele cu grafit nodular, utilizate la experimentări, au fost elaborate într-un cuptor cu inducție cu creuzet, de medie frecvență. Încărcătura cuptorului a constat din fontă de înaltă puritate (FIP) și 2 % FeSi 75.

Compoziția chimică a fontei de înaltă puritate este următoarea: 3,88 % C, 0,01 % Si, 0,08 % Mn, 0,013 % P, 0,01 % S, 0,01 % Cr, 0,01 % Ni, 0,002 % Pb. Prin utilizarea ferosiliciului, se obține în fonta finală 1,5 % Si. Fontele prezintă un grad de saturație în carbon $Sc = 1,026$.

Modificarea fontei a avut loc cu 1,0—1,5 % modificador din sistemul FeSiCa Mg (8,5 % Mg), iar postmodificarea cu 0,5 % FeSi75.

Au fost turnate probe cu grosimi mari de perete ($\varnothing 150 \times 150$ mm).

Structura fontelor a fost analizată pe grosimea de perete a probelor turnate (pe rază), determinându-se caracteristicile masei metalice (perlită, ferită, cementită) și ale grafitului (proporție grafit nodular, gradul de nodularitate, caracteristicile dimensionale).

Caracteristicile structurale ale fontelor sînt prezentate în tabelul 5.

Conținutul scăzut de mangan permite obținerea unei mase metalice de bază a fontei preponderent feritică, fără cementită liberă, iar conținutul foarte scăzut al elementelor antimodificatoare realizarea unei proporții foarte mari de grafit nodular astfel că ponderea acestuia, din clasele K + + L, depășește 95 %, chiar și în centrul probei.

Rezultă deci că utilizarea unor fonte cu sulf și mangan scăzut permite obținerea lingotierelor din fontă cu grafit nodular, cu o structură ferito-perlitică, direct din turnare (fără tratament termic).

În cazul acestor fonte amorsele de fisuri apar în masa metalică, la contactul cu nodulele de grafit, radial la acestea.

Tabelul 5

Caracteristicile structurale ale fontelor cu grafit nodular ($\varnothing 150 \times 150$ mm)

Distanța față de centru mm	Masa metalică, %			Grafit	
	Cementită	Perlită	Ferită	Grafit nodular %	Diametru grafit nodular, μm
0—5	0	10—25	75—90	95—98	50—70
30—35	0	15—25	75—85	98—100	50—71
70—75	0	25—35	56—75	98—100	65—83

Amorsele de fisurare apar după 30—40 cicluri de încălzire-răcire, având dimensiuni scăzute ($10\text{--}20\ \mu\text{m}$), numărul de amorse pe nodula de grafit crescând de la margine spre centrul probei [2]. Primele microfisuri, vizibile la o mărire de 5 : 1 apar după 50—60 cicluri, spre deosebire de fontele cu grafit lamelar, la care acestea apar după 10—20 cicluri.

Dezvoltarea în continuare a acestor microfisuri prezintă de asemenea unele particularități, față de fonta cenușie, cu grafit lamelar (v. fig. 1 și 4).

Dacă la fonta cu grafit lamelar, microfisurile cresc practic liniar cu durata de solicitare (numărul de cicluri) (fig. 1), la fonta cu grafit nodular creșterea capătă un caracter exponențial (fig. 4).

Astfel, la solicitări de 80 cicluri, lungimea totală a microfisurilor nu depășește 5 mm, pentru ca la 90... 110 cicluri să ajungă la 5—15 mm, iar la 120...140 cicluri la 25...30 mm.

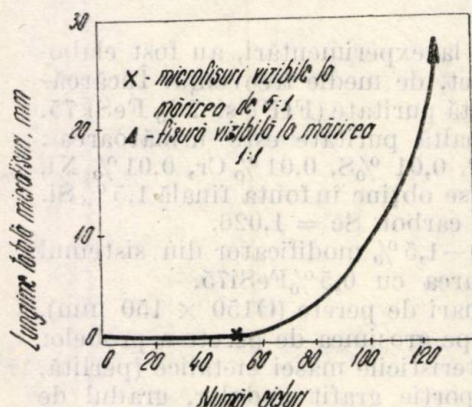


Fig. 4. Extinderea microfisurilor la fonta cu grafit nodular.

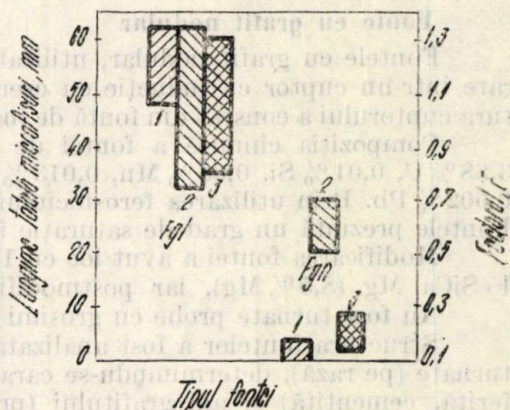


Fig. 5. Comportarea la șoc termic a fontelor cu grafit lamelar și nodular.

- 1 — Lungimea totală a microfisurilor, la $N = 50\text{--}70$ cicluri
- 2 — Lungimea totală a microfisurilor în momentul apariției primei fisuri, vizibilă la o mărire 1 : 1
- 3 — Factorul de sensibilitate la fisurare, F .

Se constată că în momentul în care apar fisuri vizibile cu ochiul liber, numărul de cicluri este de 120... 140, deci de 2... 3 ori mai mare decât la fontele cu grafit lamelar, în timp ce lungimea totală a microfisurilor, în acest moment, este de 20... 30 mm, respectiv de 1,5... 2,0 ori mai mică (fig. 5).

La un număr dat de cicluri ($N = 50-70$), fontele cu grafit nodular prezintă o lungime totală a microfisurilor ($0 \dots 4$ mm) incomparabil mai mică decât în cazul fontelor cu grafit lamelar ($48 \dots 62$ mm).

Rezultă deci că fontele cu grafit nodular prezintă o sensibilitate mai scăzută la fisurare, decât cele cu grafit lamelar.

În momentul apariției primei fisuri, vizibilă la mărirea $1:1$, factorul de sensibilitate la fisurare, F , prezintă valori de $0,15 \dots 0,25$ la fonta cu grafit nodular față de $0,8 \dots 1,3$ la fonta cu grafit lamelar.

În figura 6 este prezentat aspectul microfisurilor în cazul celor două tipuri de fontă, scoțându-se în evidență modul de inițiere a fisurării.

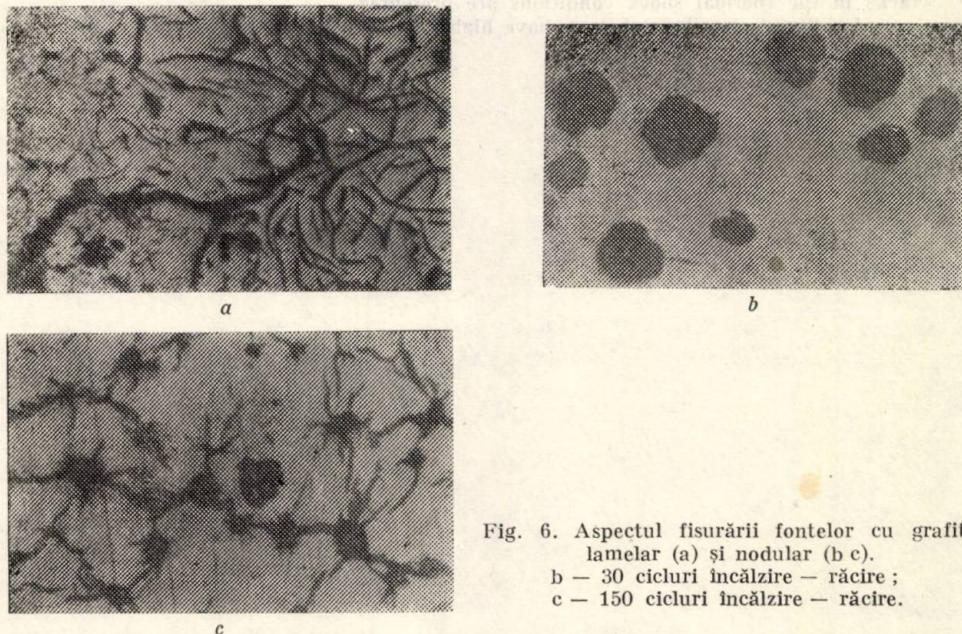


Fig. 6. Aspectul fisurării fontelor cu grafit lamelar (a) și nodular (b c).
b — 30 cicluri încălzire — răcire;
c — 150 cicluri încălzire — răcire.

Astfel, în cazul fontelor cu grafit lamelar (fig. 6 a) microfisurile apărute la vîrfurile lamelelor de grafit s-au dezvoltat, fisura rezultată unind practic mai multe separări de grafit, în lungimea acestora.

La fontele cu grafit nodular, primele microfisuri au apărut radial pe nodule (fig. 6b), iar în cazul în care acestea se găsesc la o distanță mică între ele, sînt unite prin microfisuri.

După o solicitare îndelungată la șoc termic, crește numărul de microfisuri, care sînt dispuse tot radial pe nodulele de grafit (fig. 6 c).

La o structură în care nodulele de grafit se găsesc la o distanță mai mică între ele, microfisurile se dezvoltă într-o fisură ce unește mai multe separări de grafit (fig. 6 c).

BIBLIOGRAFIE

1. Rohrig, K. Temperaturwechselverhalten von Gusseisenwerkstoffen. Giesserei-Praxis, 1978, Nr. 23—24, p. 375—392.
2. Riposan, I., Sofroni, L., Chișamera, M., Recherches sur la résistance à l'oxydation au choc thermique des fontes à graphite vermiculaire, 46^{eme} Congrès International de Fonderie. Madrid 1979, R. 38, 12 pg.

3. Ripoșan, I., Sofroni, L., Stahlwerkskokillen aus Hochofeneisen mit Vermicular graphit. Gieserei-Praxis, 1977, nr. 19, p. 289—294. Express-Informația, TOLP, 40, 1978, pg. 2—10.
4. Ripoșan, I., Cercetări privind elaborarea fontelor cenușii cu tenacitate ridicată. Contribuții la studiul fontelor modificate cu grafit vermicular. Teză doctorat, Institutul politehnic—București, 1978.

The Thermal Shock Behaviour of the Cast Iron

In this paper, some particularities on the formation and growth of the micro-cracks in the thermal shock conditions are presented.

Unalloyed ductile cast iron have higher thermal properties compared to the gray cast iron.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLII — 1980, Numărul 4**

CUPRINSUL SERIEI CHIMIE-METALURGIE PE ANUL 1980

MATEMATICĂ

- Gh. Budianu.* Asupra unei teoreme a lui Petrov relativă la legea logaritmului iterat. nr. 1, pag. 3.
I. Drăghicescu. Asupra unei teoreme referitoare la legea numerelor mari. nr. 2, pag. 3.
M. Geanău. La catégorie des objets groupes abéliens dans un topos élémentaire est une catégorie abélienne. nr. 2, pag. 9
C. Bucur. Sur la mesure élémentaire de l'ensemble de points dans l'espace euclidien E_n . nr. 3, pag. 3
M. Moroianu. Teoremele lui Zorn-Bourbaki și aplicații ale lor. nr. 3 pag. 9
K. Л. Десмирова. Замечания об одной работе Д. Пиргова и Л. Стойчева о неприводимости целочисленных многочленов, nr. 4 pag. 7
Cornelia Niculescu. Operatori complecși și ecuații diferențiale atașate. nr. 4, pag. 3

FIZICĂ

- Iuliana Cuculescu, Rodica Bena, Ana Enache, Elena Penția, V. Dan.* Asupra proprietăților electrice ale unor structuri cu electrozi diferit dopați, cu cristale lichide nematice. nr. 1, pag. 11
D. Anghelescu, Amelitta Vogel. Observații asupra distribuției coeficientului de asimetrie. nr. 1, pag. 21
C. P. Cristescu, I. M. Popescu, A. M. Preda, M. I. Cilea. Excitation of Cd II Lines in a Brush Hollow Cathode Discharge. nr. 2, pag. 21
V. L. Fara, R. Grigorescu, D. Cekan. Modelul dinamic al unei instalații solare pentru încălzirea apei menajere. Influența selectivității asupra parametrilor săi de funcționare. nr. 2, pag. 29
Cornelia Moțoc, R. Mitroi, C. Roșu. Asupra unor fenomene de histerezis în mixturi de cristale lichide. nr. 3, pag. 15
G. Lăzărescu, Doina Gavriliță. The Evaluation of Electric Current Produced by Gamma Radiation in Polyethylene. nr. 3, pag. 23
Iuliana Cuculescu, Ana Enache, O. Savin. Putere rotatorie în mixtura clorura de colesteril + + laurat de colesteril. nr. 4, pag. 9.
Maria Honciuc, E. Sofron, D. Gîrlașu. Corelarea proprietăților electrice cu efectul de memorie la o mixtură colesterică binară. nr. 4, pag. 15

CHIMIE

- D. Negoiu, Ileana Șerban.* Combinații complexe ale iridiului și osmiului cu tribenzilarsina. nr. 1, pag. 25
Minodora Leca, Mariana Surmeian, Cristina Mandravel. Cristalinitatea polietilenoxidului. nr. 1, pag. 33
D. Oancea, Domnina Popescu, V. Goșa, R. H. Schuster, N. I. Ionescu. Limite de explozie ale amestecului etena-aer la presiuni subatmosferice. nr. 1, pag. 41
A. F. Dăneș, Angela Bărbuică. Determinarea mercurului (II) pe baza absorbției în UV a cloro- și bromocomplexilor săi. nr. 1, pag. 47
D. Cruceru, Luminița Vasilescu. Determinarea spectrofotometrică a titanului din diferite produse. nr. 1, pag. 53
Rodica Vilcu, Florica Irinei, Aura Gref, Rodica Condei. Termodinamica soluțiilor concentrate de electroliți. I. Coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în sisteme ternare din măsurători de solubilitate. nr. 2, pag. 39
E. Segal, P. Popescu. Reducerea oxidului de nichel pe suport nereductibil. 1. Model pentru reducerea oxidului de nichel pe suport. nr. 2, pag. 47
D. Negoiu, Ileana Șerban. Stereochimia unor combinații complexe ale iridiului și rodiului cu tribenzilarsina. nr. 2, pag. 55
Elena Ghimici, Cristina Mandravel. Studiul fizico-chimic al complexării de tip donor-acceptor în sistemul di-p-tolil-seleniură-iod (II). nr. 2, pag. 63
Belarisa Popescu, V. Brînzoi, O. Radovici. Coroziunea zincului în soluții concentrate de NaOH în prezența unor inhibitori catodici. nr. 2, pag. 67
D. Costache. Fotoliza apei folosind electrozi de oxid de tantal. nr. 2, pag. 75
D. Negoiu, Ileana Șerban. Combinații complexe ale rodiului (I) și rodiului (III) cu tribenzilarsina. nr. 3, pag. 29
E. Segal, P. Popescu. Cinetica reducerii catalizatorilor $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ în hidrogen. nr. 3, pag. 39

- Elena Constantinescu, Georgiana Clinci.* Oxidarea anodică a unor alcooli pe electrozi de nichel. nr. 3, pag. 49
- D. Fătu, Raluca Weiss.* Cinetica proceselor de descompunere termică în sistemul $H_3BO_3 - SrCO_3$. nr. 3, pag. 57
- C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini.* Structura electronică a unor aminodifenileteri. nr. 3, pag. 61
- A. F. Dăneș, Angela Mateescu, D. Cruceru, F. Bodo.* Determinarea paladiului și argintului din aliaje de tip paliu cu 1-(p-nitrofenil), 3-(p'-fenilsulfonat de sodiu)-triazen. nr. 3, pag. 69
- D. Costache.* Fotoelectroliza apei într-o celulă cu electrozi de lucru, construiți din oxid de vanadiu sau oxid de wolfram. nr. 3, pag. 75
- Rodica Vilcu, Aura Gref.* Efecte de solvatare în sistemul $AgNO_3 + H_2O + C_2H_5OH$ evaluate din determinări de numere de transport. nr. 4, pag. 23
- D. Negoiu, Ileana Șerban.* Combinații complexe cationice ale iridiului (I) și iridiului (III) cu tribenzilarsina. nr. 4, p. 31
- Olimpia Zdrafcu, Maria Brezeanu.* Combinații complexe polinucleare ale molibdenului (VI). Combinații complexe polinucleare conținând molibden și bismut. II. nr. 4, pag. 39
- P. Popescu, E. Segal.* Reducerea oxidului de nichel pe suport nereductibil. 2. Cinetica reducerii. nr. 4, pag. 47
- Mihaela Hillebrand, Elena Volanșchi, A. Missir.* Studiul I.R. al unor tiouride cu acțiune fiziologică potențială. nr. 4, p. 55
- Aura Căilean, Cristina Mandravel.* Parametrii structurali și termodinamici caracteristici unor sisteme donor-acceptor. nr. 4, pag. 65
- Luminița Vlădescu.* Quantitative Determination of Iron in Polyvinyl-chloride. I. Methods for Converting Iron in Solution, nr. 4, pag. 69
- D. Constantinescu, C. Ghiga, V. Cotiră.* The Dissolution of Zn in Alkaline Solution, nr. 4, pag. 73
- Ioana Jitaru, Magdalena Dinculescu, Mariana Bicher.* Combinații complexe ale Co (III) cu etilendiamina și 3-amino-1-propanol. nr. 4, pag. 81

INGINERIE CHIMICĂ

- Margareta Tomescu, Lucia Ciohodaru, Florica Crețu.* Particularitățile distribuției compoziției copolimerilor multicompozenți. nr. 1, pag. 59
- Agneta Bălcă, S. Laurențiu.* Studiul unor factori care influențează eficiența procedurii de obținere a oxidului de magneziu tehnic din dolomite, prin solubilizare cu dioxid de carbon. nr. 1, pag. 67
- Magdalena Dinculescu, Ioana Jitaru.* Analiza termogravimetrică și roentgenografică a unor combinații complexe polinucleare conținând fier și stibiu. nr. 1, pag. 75
- M. Vlădulescu, T. Velea, I. Constantinescu.* Extracția metalelor cu acizi dialchilfosforici. Extracția Cd^{2+} din mediu de clorură cu acid di(2-etilhexil) fosforic. nr. 1, pag. 83
- Al. Dimian, K. Schugerl.* Tehnică cu radioizotopi pentru cercetarea transferului de masă nestăționar în sisteme eterogene lichid-lichid. nr. 1, pag. 91
- M. Banciu, Ana Popescu.* Metodă de laborator pentru obținerea izopropenil metil eterului. nr. 1, pag. 101
- Cornelia Bejan, Gherghina Tudorache, Irina Ionescu, Ioana Jitaru, Cornelia Guran, Irina Constantinescu, Ludmila Seceleanu, V. Mărculețu.* Contribuții la obținerea bromului din apa de mare. I. nr. 2, pag. 81
- Ligia Stoica.* Separarea prin flotație a detergentului neionic triton X-100 existent în ape reziduale. nr. 2, pag. 89
- Cornelia Bejan, Rodica Cătuneanu, Ileana Niculescu, Ligia Stoica.* Purificarea prin schimb ionic a bromurii de sodiu de uz farmaceutic. nr. 3, pag. 81
- F. Daneș, Silvia Daneș.* Stabilirea condițiilor de determinare experimentală a punctelor izotermei de adsorbție din soluții prin metoda statică. nr. 3, pag. 89
- M. Trifan, R. Avram.* Oxidarea lauronitrilului în prezența naftenatului de ceriu. nr. 3, pag. 97

METALURGIE

- M. Ursache, M. Bane, Georgeta Coșmeleață.* Studiul asupra posibilităților de înlocuire a oțelurilor rapide cu elemente de aliere deficitare cu oțeluri rapide, ieftine și cu performanțe analoage. nr. 1, pag. 107
- D. Chircă, M. Bane, Georgeta Coșmeleață.* Cercetări în vederea satbilirii condițiilor de tratament termic ale bronzurilor cu aluminiu și fier. nr. 2, pag. 97
- I. Ripșan, M. Iliescu.* Optimizarea compoziției chimice a fontelor înalt aliate cu nichel tip Nirezist. nr. 2, pag. 103

T. Dulămiță, C. Dumitrescu, E. Florian, D. Chircă, D. Bojin. Studii și cercetări experimentale privind unele aspecte ale proceselor de cavitație care au loc la cămășile de cilindri ale motoarelor cu combustie internă. nr. 3, pag. 103

Rodica Apostolescu. Studiul microscopic al zgurilor stibioase rezultate la prelucrarea nămolurilor anodice de la electroлиза plumbului. nr. 4, pag. 91

I. Ripoșan, M. Chișamera, F. Kelemen. Comportarea la șoc termic a fontelor cu grafit lamelar și nodular. nr. 4, pag. 97

INDEX ALFABETIC PE AUTORI

- Anghelescu D., 1, pg. 21
 Apostolescu Rodica, 4, pg. 91
 Avram R., 3, pg. 97
 Banciu M., 1, pg. 101
 Bane M., 1, pg. 107; 2, pg. 97
 Bărbuică Angela, 1, pg. 47
 Bejan Cornelia, 2, pg. 81; 3, pg. 81
 Bena Rodica, 1, pg. 11
 Bendic C., 3, pg. 61
 Bicher Mariana, 4, pg. 81
 Bîtcă Agneta, 1, pg. 67
 Bodo F., 3, pg. 69
 Bojin D., 3, pg. 103
 Brezeanu Maria, 4, pg. 39
 Brînzoi V., 2, pg. 67
 Bucur C., 3, pg. 3
 Budianu Gh., 1, pg. 3
 Căilean Aura, 4, pg. 65
 Cătuneanu Rodica, 3, pg. 81
 Cecan D., 2, pg. 29
 Chircă D., 2, pg. 97; 3, pg. 103
 Chișamera M., 4, pg. 97
 Cîlea M. I., 2, pg. 21
 Ciohodaru Lucia, 1, pg. 59
 Ciurea Liliana, 3, pg. 61
 Cîlinci Georgiana, 3, pg. 49
 Condei Rodica, 2, pg. 39
 Constantinescu D., 4, pg. 73
 Constantinescu Elena, 3, pg. 49
 Constantinescu Ionel, 1, pg. 83
 Constantinescu Irina, 2, p. 81
 Costache D., 2, pg. 75; 3, pg. 75
 Coșmeleată Georgeta, 1, pg. 107; 2, pg. 97
 Cotîrță V., 4, pg. 73
 Crețu Florica, 1, pg. 59
 Cristescu C.P., 2, pg. 21
 Cruceru D., 1, pg. 53; 3, pg. 69
 Cuculescu Iuliana, 1, pg. 11; 4, pg. 9
 Dan V., 1, pg. 11
 Daneș F., 3, pg. 89
 Daneș Silvia, 3, pg. 89
 Dăneț A. F., 1, pg. 47; 3, pg. 69
 Desimirova L. K., 4, pg. 7
 Dimian Al., 1, pg. 91
 Dinculescu Magdalena, 1, pg. 75; 4, pg. 81
 Drăghicescu I., 2, pg. 3
 Dulămiță T., 3, pg. 103
 Dumitrescu C., 3, pg. 103
 Enache Ana, 1, pg. 11; 4, pg. 9
 Fara V. L., 2, pg. 29
 Fătu D., 3, pg. 57
 Florian E., 3, pg. 103

- Gavrilă Doina, 3, pg. 23
 Geanău M., 2, pg. 9
 Ghiga C., 4, pg. 73
 Ghimici Elena, 2, pg. 63
 Gîrlăușu D., 4, pg. 15
 Goșa V., 1, pg. 41
 Gref Aura, 2, pg. 39; 4, pg. 23
 Grigorescu R., 2, pg. 29
 Guran Cornelia, 2, pg. 81
 Hillebrand Mihaela, 4, pg. 55
 Honciuc Maria, 4, pg. 15
 Iliescu M., 2, pg. 103
 Ionescu Irina, 2, pg. 81
 Ionescu I. N., 1, pg. 41
 Irinei Florica, 2, pg. 39
 Jitaru Ioana, 1, pg. 75; 2, pg. 81; 4, pg. 81
 Kelemen F., 4, pg. 97
 Laurențiu S., 1, pg. 67
 Lăzărescu Gh., 3, pg. 23
 Leca Minodora, 1, pg. 33
 Mandravel Cristina, 1, pg. 33; 2, pg. 63; 4, pg. 65
 Mateescu Angela, 3, pg. 69
 Mărculețiu V., 2, pg. 81
 Missir A., 4, pg. 55
 Mitroi R., 3, pg. 15
 Moroianu M., 3, pg. 9
 Moțoc Cornelia, 3, pg. 15
 Negoiu D., 1, pg. 25; 2, pg. 55; 3, pg. 29; 4, pg. 31
 Niculescu Cornelia, 4, pg. 3
 Niculescu Ileana, 3, pg. 81
 Oancea D., 1, pg. 41
 Penția Elena, 1, pg. 11
 Popescu Ana, 1, pg. 101
 Popescu Belarisa, 2, pg. 67
 Popescu Domnina, 1, pg. 41
 Popescu I. M., 2, pg. 21
 Popescu P., 2, pg. 47; 3, pg. 39; 4, pg. 47
 Preda A. M., 2, pg. 21
 Radovici O., 2, pg. 67
 Roșu C., 3, pg. 15
 Ripoșan I., 2, pg. 103; 4, pg. 97
 Sahini V.Em., 3, pg. 61
 Savin O., 4, pg. 9
 Schugerl K., 1, pg. 91
 Schuster R. H., 1, pg. 41
 Secleanu Ludmila, 2, pg. 81
 Segal E., 2, pg. 47; 3, pg. 39; 4, pg. 47
 Sofron E., 4, pg. 15
 Stoica Ligia, 2, pg. 89; 3, pg. 81
 Surmeian Mariana, 1, pg. 33
 Șerban Ileana, 1, pg. 25; 2, pg. 55; 3, pg. 29; 4, pg. 31
 Tomescu Margareta, 1, pg. 59
 Trifan M., 3, pg. 97
 Tudorache Gherghina, 2, pg. 81
 Ursache M., 1, pg. 107
 Vasilescu Luminița, 1, pg. 53
 Velea T., 1, pg. 83
 Vilcu Rodica, 2, pg. 39; 4, pg. 23
 Vlădescu Luminița, 4, pg. 69
 Vlădulescu M., 1, pg. 83
 Vogel Amelitta, 1, pg. 21
 Volanschi Elena, 4, pg. 55
 Zdrafcu Olimpia, 4, pg. 39
 Weiss Raluca, 3, pg. 57

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLII — 1980, Numărul 4

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN ANUL 1980

- Sofia Hildegard M. Denghel* — Studiul elementelor termogalvanice în soluție. (7.I.1980)
- Rodica Nițescu* — Contribuții la chimia analitică a staniului (1.II.1980)
- Dorel Vasile Radu* — Corelarea rezistenței mecanice a sticlei cu particularitățile ei structurale. (15.II.1980)
- Cornelia Idițoiu-Ardeleanu* — Reacții catalitice în mediul neapós (29.II.1980)
- Viorel Ioan Brinzo* — Coroziunea electrochimică a metalelor în soluții organice (9.V.1980)
- Alexandrina D. Dindirică Simion* — Studiul termodinamic al soluțiilor din propagarea undelor ultrasonore (16.V.1980)
- Ion Udrea* — Proprietăți structurale și activitatea catalizatorilor de tip metal pe suport (5.VI.1980)
- Nicolae Panait* — Cercetări experimentale privind fenomenele superficiale și unele proprietăți electrofizice ale electrolitului cloro-fluorurat de la rafinarea aluminiului (6.VI.1980)
- Nicoleta Cozma* — Obținerea și studierea caracteristicilor principale ale electrozilor de aluminiu pentru condensatoarele electrolitice (9.VI.1980)
- Petre Iane* — Contribuții asupra studiului comportării austenitei în timpul și după deformarea plastică la cald a oțelurilor de construcție, microaliate. (10.VI.1980)
- Lucian Dollinger* — Mecanismul și parametrii determinanți ai proceselor fotochimice în sticlele fototropice (12.VI.1980)
- Ngo Canh Tuan* — Conversia dioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu cu suport termostabil (20.VI.1980)
- Naser Talib Ali* — Modelarea reactoarelor de polimerizare în suspensie (20.VI.1980)
- Dao Quang Liem* — Contribuții privind studiul grosimii și rezistenței la coroziune a unor filme metalice electrodepuse. (20.VI.1980)
- Ileana Șerban* — Combinații complexe în stări inferioare de valență (27.VI.1980)
- Cornelia-Tatiana Ivăneanu* — Corelarea influenței parametrilor constructivi și funcționali ai mașinilor de turnare sub joasă presiune, cu caracteristicile pieselor turnate (27.VI.1980)
- Sheab Eldin Amin Darwish Sallam* — Combinații complexe polinucleare ale cuprului (30.VI.1980)
- Gheorghe Roșescu* — Cercetări privind condițiile de compactizare a separărilor de grafic la producerea fontelor maleabile. (1.VII.1980)
- Gabriela Marinescu* — Poliarilencetone (3.VII.1980)
- Muwafak Abdul Said* — Sinteza unor aditivi pentru uleiurile minerale pe bază de nitrili (9.VII.1980)
- Gheorghe Nedelcu* — Activitatea catalitică a feritelor în reacția de oxidohidrogenare a N-butenelor la butadienă. (10.VII.1980)
- Constantin Opreș* — Contribuții asupra proprietăților fizico-mecanice și a influenței transformărilor în stare solidă a oțelului rapid românesc cu 1 % C, 8 % W, 2 % V și 2,5 % Mo, pentru introducerea lui în producție (10.VII.1980)
- Cornelia Panătescu* — Stabilirea modificărilor de structură fizico-chimică ale componentilor petrografiei din cărbunii naturali în procesele de carbonificare și carbonizare. (12.VII.1980)
- Husein Mohamed Hassan* — Sineza acizilor carboxilici prin oxidarea N-alkanilor (14.VII.1980)
- Anca Angelescu* — Catalizatori organo-mecanici pentru dimerizarea etilenei. Acțiunea modificatoare a tioeterilor aromatici asupra activității catalitice (23.VII.1980)
- Luminița Mihaela-Ursea* — Contribuții la separarea și determinarea uraniului (5.IX.1980)
- Mahrous Al Sayed Al Shammari* — Metode de analiză și control a unor poluanți din ape (5.IX.1980)
- Gheorghe Hubcă* — Adeziți pe bază de monomeri acrilici (18.IX.1980)
- Sanda Vișan* — Influența substituenților în reactivi organici asupra proprietăților analitice (19.IX.1980)
- Dumitru Dulănescu* — Cimenturi portland de mărci superioare obținute prin modificarea parametrilor de dispersie (30.IX.1980)

Gheorghe Savu Ionescu — Studiul cineticii proceselor fotochimice ale unor combinații coordonative de metale tranzitionale (30.IX.1980)

Al Sayed Ibrahim El Nagdy — Reacții de adiție și ciclo-adiție la legătura dublă carbon-carbon stabilirea structurii compușilor obținuți prin spectre IR și RMN (6.X.1980)

Sabin Budu — Studiul fizico-chimic și aplicațiile industriale ale unor rășini epoxidice. (18. X. 1980)

Luminița Pirvulescu — Sinteze și reacții în sisteme policiclice (8.XI.1980)

Liliana Telea — Contribuții la studiul interacțiunilor intramoleculare (10.XI.1980)

Constantin Bratu — Cercetări privind dirijarea procesului de solidificare a aliajelor feroase turnate în piese (14.XI.1980)

Gheorghe Oprea — Refractare de înaltă stabilitate pentru turnarea continuă a oțelului (14.XI.1980)

Traian Biolaru — Contribuții la studiul elaborării și tratamentelor termice ale aliajelor argint-paladiu folosit în stomatologie (12.XII.1980)



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice :

„Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” și „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the Institute can also publish their papers within the available space.

The correspondence regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București”.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
ROMÂNIA**

Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie

1981 APR 2 8